ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ И ПРОЕКТНЫЙ ИНСТИТУТ
ОСНОВНОЙ ХИМИИ

Том XX

ПРОМЫШЛЕННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Под общей редакцией *В. И. Панова*



ИЗДАТЕЛЬСТВО „ХИМИЯ"
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
1969

УДК 66.065.51

Промышленная кристаллизация, НИОХИМ, том XX, стр. 124; табл. 24; рис. 118.

В сборнике дана классификация промышленных кристаллизаторов. Приведены данные по инкрустации поверхности аппаратуры, например при кристаллизации полутораводного поташа и гидроокиси бария. Описаны характеристика процесса и кристаллизатора непрерывного действия с полным перемешиванием суспензии и интерферометрический метод определения малых пересыщений растворов.

Здесь можно найти данные о пересыщении различных растворов, о скорости роста и растворения кристаллов и многие другие.

Сборник предназначается для научных и инженерно-технических работников различных отраслей химической промышленности.

3-14-3
30—69

КЛАССИФИКАЦИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ КРИСТАЛЛИЗАТОРОВ

В. И. Панов, Ю. П. Лебедвенко, А. И. Валяшко

Все применяемые в промышленности кристаллизаторы могут быть разделены на два класса: I — кристаллизаторы периодического действия без ввода затравки и кристаллизаторы, работающие по типу реакторов вытеснения; II — ступенчатые кристаллизаторы.

Кристаллизаторы второй группы являются наиболее перспективными для промышленного применения. Их многообразие может быть упорядочено по принципу наличия или отсутствия следующих основных признаков:

1) осветление суспензии перед зоной создания пересыщения;
2) классификация кристаллов, отбираемых в продукт;
3) раздельного отбора продукционной суспензии и маточного раствора;
4) растворение части мелких кристаллов.

Применяющиеся в промышленности кристаллизаторы обычно классифицируют по способу создания пересыщения: путем охлаждения, удаления или связывания части растворителя, адиабатического испарения, высаливания, химической реакции [1]. Однако этот принцип обусловлен свойствами кристаллизующейся системы и определяет лишь конструктивное решение зоны создания пересыщения в кристаллизаторе, не затрагивая основных особенностей, характеризующих специфичность организации процесса в кристаллизаторе того или иного типа.

По нашему мнению, основным принципом классификации промышленных кристаллизаторов является характер условий образования зародышей кристаллов. Как известно, последние могут образовываться либо в растворах, не содержащих кристаллической подкладки, либо в суспензии кристаллов. В первом случае происходит постепенное возрастание пересыщения раствора до уровня, при котором возможно образование новых центров на твердых активных примесях. Затем скорость образования зародышей возрастает вследствие генерирующего действия поверхности возникающих кристаллов и, по мере снятия начального пересыщения, начинает убывать, стабилизируясь на уровне, при котором скорость создания пересыщения равна скорости кристаллизации. Для этого случая характерно высокое и нестабильное начальное пересыщение раствора; величина его крайне чувствительна к колебаниям температуры, содержания твердых примесей, темпу создания пересыщения. Поскольку подавляющее число новых центров в таких кристаллизаторах образуется в зоне снятия начального пересыщения, то регулирование скорости образования новых центров и, как следствие, — гранулометрического состава продукта,

весьма затруднено. Удельная объемная производительность кристаллизаторов с таким типом образования новых центров определяется условиями в зоне снятия начального пересыщения.

Во втором случае новые центры образуются в присутствии стабильного количества кристаллической подкладки вследствие генерирующего действия поверхности кристаллов или, возможно, их истирания. Уровень пересыщения раствора при этом невелик и может регулироваться с помощью различных приемов, равно как и гранулометрия продукта.

В соответствии с изложенным все промышленные кристаллизаторы могут быть разделены на два класса, независимо от способа создания пересыщения: 1) кристаллизаторы с постепенным возрастанием пересыщения раствора и преимущественным образованием зародышей кристаллов в зоне высокого начального пересыщения, 2) кристаллизаторы с образованием зародышей в суспензии кристаллов.

К кристаллизаторам первого класса относятся все кристаллизаторы периодического действия, работающие без ввода кристаллической затравки, кристаллизаторы непрерывного действия, работающие по типу реакторов с вытеснением: барабанные кристаллизаторы, кристаллизаторы Свенсон-Уокера, Вульф-Бокка, карбонизационные колонны производства соды и технического бикарбоната натрия и др.

Кристаллизаторы этого класса по промышленным и литературным данным обладают сравнительно низкой объемной производительностью: от 5 до 30 *кг/(м³·ч)* [2]*, в зависимости от крупности и вида продукта, при достаточно высокой его однородности.

К кристаллизаторам второго класса относятся кристаллизаторы непрерывного действия, в которых поступающий раствор смешивается с суспензией или осветленным маточным раствором, циркулирующими между отдельными зонами кристаллизатора. Расход циркулирующих потоков в таких кристаллизаторах значительно больше расхода исходного раствора; поэтому концентрация раствора при смешении изменяется скачкообразно и остается почти неизменной в цикле циркуляции. Такой ступенчатый характер изменения концентрации дает основание все кристаллизаторы этого класса именовать ступенчатыми кристаллизаторами. К ним относятся кристаллизаторы «Осло-Кристалл», вертикальные и горизонтальные вакуум-кристаллизаторы с перемешиванием суспензии, кристаллизаторы с внутренней циркуляционной трубой и др. Ввиду более высокой производительности, стабильности качественных показателей работы ступенчатые кристаллизаторы в настоящее время наиболее широко распространены. Многообразие имеющихся типов ступенчатых кристаллизаторов также может быть

* Исключением являются карбонизационные колонны содового производства, имеющие объемную производительность 100 *кг/(м³·ч)*, правда, при малом среднем размере кристаллов: ~100—140 *мкм*.

упорядочено по принципу наличия или отсутствия нескольких основных признаков, определяющих протекание процесса кристаллизации.

Такими основными признаками являются:

1. Осветление суспензии перед поступлением в зону создания пересыщения. Этот признак определяет величину требуемой кратности циркуляции через зону создания пересыщения. При наличии

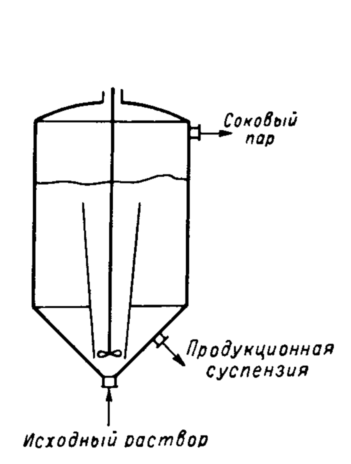


Рис. 1. Структурная схема ступенчатого кристаллизатора со смешанным отбором, циркуляцией суспензии и без растворения мелких кристаллов (тип 0000)

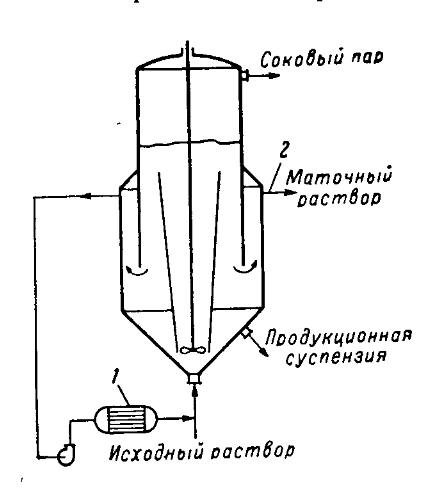


Рис. 2. Структурная схема ступенчатых кристаллизаторов с циркуляцией суспензии и смешанным отбором: тип 0011 — с раздельным отбором маточного раствора и продукционной суспензии и растворением мелких кристаллов; тип 0010 — с раздельным отбором маточного раствора и продукционной суспензии без растворения мелких кристаллов (нагреватель *1* отключен); тип 0001 — без раздельного отбора продукционной суспензии и маточного раствора (линия *2* отсутствует), с растворением мелких кристаллов.

осветления кратность циркуляции должна быть такова, чтобы создаваемое пересыщение не выходило за границы метастабильной зоны. При циркуляции суспензии кратность циркуляции может быть меньше вследствие частичного снятия пересыщения на кристаллической подкладке.

2. Классификация кристаллов, отбираемых с продукционной суспензией. Этот признак определяет степень однородности гранулометрического состава продукта.

3. Раздельный отбор продукционной суспензии и осветленного маточного раствора. Этот признак определяет величину отношения

Т:Ж в суспензии, находящейся в кристаллизаторе. При раздельном отборе содержание кристаллов превышает величину их выхода, что в ряде случаев дает возможность увеличить производительность кристаллизатора или размер кристаллов продукта.

4. Отбор и растворение части мелких кристаллов. Этот прием дает возможность регулировать размер кристаллов продукта.

В предлагаемой системе классификации ступенчатых кристаллизаторов наличие признака обозначается знаком 1, отсутст-

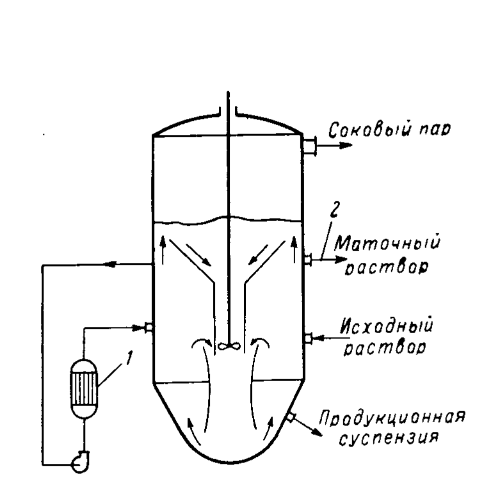


Рис. 3. Структурная схема ступенчатого кристаллизатора с осветлением циркулирующего раствора и смешанным отбором; тип 1011, 1010 (без нагревателя *1*) 1001 (без линии *2*), 1000 (без нагревателя *1* и линии *2*).

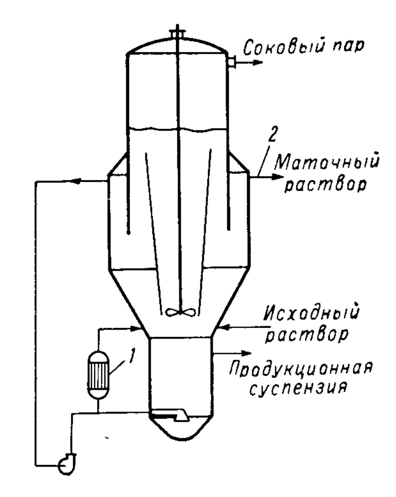


Рис. 4. Структурная схема ступенчатого классифицирующего кристаллизатора с циркуляцией суспензии, тип 0111; 0110 (без нагревателя *1*); 0101 (без линии *2*); 0100 (без нагревателя *1* и линии *2*).

вие — 0. Если располагать знаки, отличающие наличие или отсутствие признака, в приведенном выше порядке признаков, то любой ступенчатый кристаллизатор можно обозначить четырехзначным индексом. Например, кристаллизатор 0110 — классифицирующий кристаллизатор с циркуляцией суспензии и раздельным отбором продукционной суспензии и маточного раствора без растворения части мелких кристаллов. Общее число возможных принципиальных структур ступенчатых кристаллизаторов определяется числом сочетаний указанных признаков, т. е. равно 16.

Разумеется, кристаллизаторы одного индекса могут различаться методом создания пересыщения, способом создания циркуляции и его исполнением (циркуляция внутренняя, внешняя, с помощью насосов, газлифтов, струйных насосов), способом классификации, отбора мелких фракций, конструктивным решением отдельных

узлов и их сочетаний. Но при всех этих различиях принципиальная структура кристаллизаторов остается неизменной.

На рис. 1—5 даны схемы кристаллизаторов различных индексов; для иллюстрации выбраны: вакуум-адиабатическое испареиие, внутренняя циркуляция, осветление в гравитационном поле и классификация в восходящем потоке раствора.

Кристаллизаторы ряда структурных типов, приведенных на рис. 1—5, широко применяются в промышленности, например, кристаллизаторы типа 0000, кристаллизаторы ДТВ (тип 0010, 0110) [3], кристаллизаторы «Осло-Кристалл» (тип 1111, 1101, 1110). Некоторые типы кристаллизаторов (1000, 1001, 1010, 1011) не нашли практического применения.

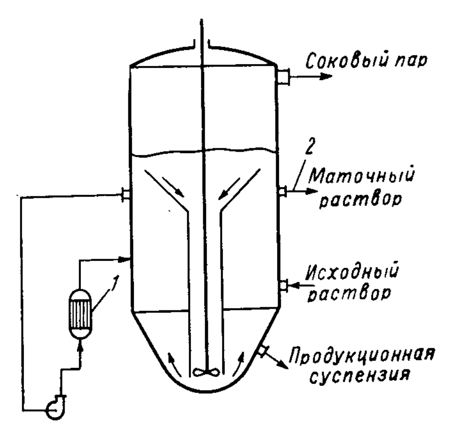


Рис. 5. Структурная схема ступенчатого классифицирующего кристаллизатора с циркуляцией осветленного раствора, тип 1111; 1110 (без нагревателя *1*) 1101 (без линии *2*); 1100 (без нагревателя *1* и линии *2*).

К сожалению, ступенчатые кристаллизаторы различных структурных типов не были предметом систематического сравнительного исследования. Приведенные в различных источниках [2, 4] данные характеризуют их работу на растворах разных солей при существенных отличиях в режимах. Поэтому в настоящее время можно дать лишь качественную сравнительную оценку этих кристаллизаторов. Общим характерным свойством кристаллизаторов 0000 (0001, 0010, 0011) и 1000 (1001, 1010, 1011) является полидисперсность получаемого продукта, однородность которого возрастает с увеличением числа последовательно включенных ступеней. Из указанных кристаллизаторов предпочтения заслуживает кристаллизатор 0010, так как небольшое конструктивное изменение по сравнению с кристаллизатором 0000 позволяет повысить объемную производительность кристаллизатора. Кристаллизаторы типа 1000 (1001, 1010, 1011), по-видимому, не имеют перспектив применения, так как уступают кристаллизаторам родственной группы (тип 1100, 1110, 1101, 1111) в отношении качества продукта — имеют смешанный отбор, — не давая никаких преимуществ. Общим свойством кристаллизаторов 0100 (0110, 0101, 0111) и 1100 (1110, 1101, 1111) является получение более однородного по гранулометрическому составу продукта. Производительность кристаллизаторов этого типа существенно зависит от величины кристаллов продукта [2]. Сравнительных данных о работе классифицирующих ступенчатых кристаллизаторов на одном продукте нет, но надо полагать,

что кристаллизаторы типа 1100 обладают меньшей объемной производительностью, чем кристаллизаторы типа 0100 ввиду необходимости осветления большой массы циркулирующего раствора.

Применение кристаллизаторов типа 1100 оправдано, по-видимому, лишь при кристаллизации веществ с малой механической прочностью кристаллов. По имеющимся данным [2, 4] удельной объемной производительности ступенчатых кристаллизаторов можно дать следующую оценку: кристаллизаторы типа 0000 : 15 ÷ ÷ 100 *кг/(м³ · ч)*; типа 0010 : 50 ÷ 200 *кг/(м³ · ч)*, типа 0100, 1100 : 10 ÷ 50 *кг/(м³ · ч)*.

ВЫВОДЫ

1. Все применяемые в промышленности кристаллизаторы могут быть разделены на два класса: I — кристаллизаторы периодического действия без ввода затравки и кристаллизаторы, работающие по типу реакторов вытеснения; II — ступенчатые кристаллизаторы.

2. Многообразие ступенчатых кристаллизаторов — наиболее перспективных для дальнейшего промышленного применения, может быть упорядочено по принципу наличия или отсутствия следующих основных признаков:

а) осветления суспензии перед зоной создания пересыщения;

б) классификации кристаллов, отбираемых с продукционной суспензией;

в) раздельного отбора продукционной суспензии и маточного раствора;

г) растворения части мелких кристаллов.

Литература

1. A. Van Hook, Crystallization, London, 1961; J. W. Mullin, Crystallization, London, 1961.
2. J. Synowiec, Przemysl Chemiczny, **45**, № 3, 155 (1966).
3. J. Houghton, Chem. Process Eng., **46**, № 12, 639—646 (1965).
4. S. Nyvlt, Chemicky Průmysl, **11**, 574 (1964); Ф. И. Стригунов, настоящий сборник, стр. 25; В. П. Панов, В. С. Еремеев, Н. С. Юрченко, А. И. Болотова, настоящий сборник, стр. 8.

ВАКУУМ-КРИСТАЛЛИЗАТОР ДЛЯ ПЕНЯЩИХСЯ И ИНТЕНСИВНО ИНКРУСТИРУЮЩИХ ПОВЕРХНОСТЬ АППАРАТУРЫ РАСТВОРОВ

В. И. Панов, В. С. Еремеев, Н. С. Юрченко, А. И. Болотова

Раздельный отбор сгущенной суспензии и осветленного раствора создает возможность работы с накоплением кристаллов в циркулирующей суспензии.

Пенообразование в вакуум-испарителе предотвращается, если процесс кипения проводится в тонком слое раствора при интенсивном перемещении поверхности испарения. Создание таких условий обеспечивается разработанной конструкцией вакуум-испарителя.

Предложенная конструкция тангенциального ввода циркулирующей суспензии в вакуум-испаритель, способ обогрева и режим его работы с накоплением кристаллов в суспензии позволяет в десять раз увеличить длительность межпромывочного пробега аппарата.

В химических производствах широкое применение находит вакуум-кристаллизация, как наиболее экономичный и производительный способ получения кристаллических продуктов из растворов. Одной из разновидностей таких аппаратов является циркуляционный вакуум-кристаллизатор с охлаждением суспензии в вакуум-испарителе.

В ряде случаев, например, при кристаллизации полутораводного поташа из растворов глиноземного производства, применение вакуум-кристаллизаторов такого типа становится невозможным из-за интенсивного пенообразования и отложения солей на внутренней поверхности аппарата.

Для предотвращения пенообразования или уменьшения высоты подъема пены в вакуум-испарителе добавляют химические пеногасители или разрушают пену с помощью механических воздействий [1—3] (резкое изменение направления потока пара, несущего пену [1], применение звуковых [3] или ультразвуковых [2] колебаний и т. п.).

Применение химических пеногасителей связано с дополнительными затратами на эксплуатацию необходимостью иметь соответствующие устройства для дозировки пеногасителя. Кроме того, их использование может быть недопустимым в силу ряда причин, например, требований к чистоте продукта, отрицательного влияния на последующие технологические операции и т. п.

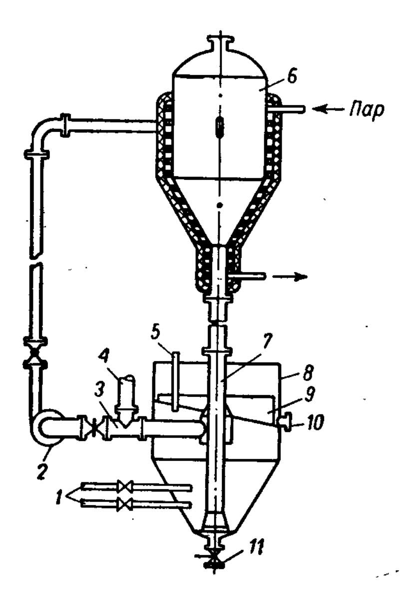
Применение механических способов во всех случаях связано с дополнительными энергетическими затратами и требует специальных устройств, иногда сложных (звуковые и ультразвуковые генераторы). Кроме того, использование механических сепарирующих устройств приводит к возрастанию гидравлического сопротивления парового тракта, что недопустимо при работе под высоким вакуумом.

Для уменьшения скорости инкрустирования внутренней поверхности аппаратуры рекомендуются либо уменьшение переохлаждения раствора у поверхности путем теплоизоляции или установки испарителей в термостатированных отсеках цеха [4] либо повышение чистоты поверхности путем специальной обработки или защиты пленочными материалами [5]. Наиболее простой из этих методов — теплоизоляция вакуум-испарителей не приводит к существенному увеличению межпромывочного пробега аппарата. Другие методы связаны либо с существенным удорожанием испарителя, либо с дополнительными затратами на вспомогательное оборудование.

Поэтому при разработке конструкции вакуум-кристаллизатора для выделения поташа из растворов глиноземного производства был проведен поиск более простых решений, обеспечивающих как

ликвидацию пенообразования, так и уменьшение инкрустирования внутренних поверхностей аппарата. Результатом такого поиска явился вакуум-кристаллизатор, изображаемый на рисунке.

Вакуум-кристаллизатор состоит из кристаллорастителя *8* и вакуум-испарителя *6*, связанных циркуляционной трубой *7*, и циркуляционного насоса *2*. Кристаллизатор работает с раздельным отбором осветленной жидкости — через кольцевой желоб *9*, и сгущенной суспензии — через пульсирующий клапан *11*.



Вакуум-кристаллизатор:

1 — датчик пьезометрического плотномера суспензии; *2* — циркуляционный насос; *3* — тройник; *4* — приемная труба; *5* — труба для возвращения фугата с центрифуги; *6* — вакуум-испаритель; *7* — центральная циркуляционная труба; *8* — кристаллораститель; *9* — переливной желоб; *10* — штуцер для отвода осветленной жидкости; *11* — пульсирующий клапан.

Благодаря раздельному отбору сгущенной суспензии и осветленного раствора создается возможность работы с накоплением кристаллов в циркулирующей суспензии. Регулирование и стабилизация отношения Т:Ж в суспензии, находящейся в кристаллорастителе и контуре циркуляции, осуществляются путем изменения частоты пульсаций клапана в соответствии с показаниями пьезометрического плотномера.

Исходный раствор с температурой 100—120° С непрерывно поступает в трубу *4*, смешивается в тройнике *3* с суспензией, поступающей из кристаллорастителя *8*, и циркуляционным насосом *2* подается в вакуум-испаритель *6*. В вакуум-испарителе суспензия охлаждается вследствие самоиспарения воды из раствора под вакуумом и самотеком опускается в нижнюю часть кристаллорастителя.

Основная масса суспензии, пройдя кристаллораститель, вновь поступает в контур циркуляции. Часть суспензии входит в зону осветления, расположенную выше уровня отбора суспензии на циркуляцию. Так как скорость восходящего потока в этой зоне мала, то раствор отделяется от кристаллов и, осветленный, переливается через верхнюю кромку переливного желоба *9* и затем выводится из аппарата на дальнейшую переработку. Сгущенная суспензия отводится из нижней части кристаллизатора с помощью пульсирующего клапана *11*.

Аппарат предназначен для работы в режиме однокорпусной вакуум-кристаллизации $K_2CO_3 \cdot 1,5\ H_2O$ и в качестве продукционного корпуса многокорпусной системы вакуум-кристаллизаторов. Конструкция промежуточных корпусов многокорпусной системы

вакуум-кристаллизаторов аналогична описанной, за исключением узла отбора сгущенной суспензии и осветленной жидкости [6].

Соотношение Т : Ж сгущенной суспензии может поддерживаться равным 1 : 1, что отвечает требованиям, предъявляемым к суспензиям при их разделении на непрерывно-действующих центрифугах. Фугат из центрифуги в этом случае возвращается в кристаллораститель по трубе *5*.

Пенообразование в вакуум-испарителе предотвращается вследствие того, что кипение раствора происходит в тонком слое при интенсивном перемещении поверхности испарения. Эти условия создаются путем ввода раствора или суспензии через тангенциально расположенный штуцер со щелевым выходным отверстием, вырезанным в цилиндрической части корпуса испарителя вдоль образующей. Высота установки вакуум-испарителя над кристаллорастителем должна быть такой, чтобы уровень суспензии, стекающей из испарителя, находился в центральной циркуляционной трубе, за пределами испарителя. Скорость циркулирующей суспензии на выходе из щелевого отверстия должна обеспечивать равномерное орошение всего периметра вакуум-испарителя. Кроме того, эта скорость должна быть достаточной для предотвращения вскипания раствора до выхода в вакуум-испаритель. Для уменьшения инкрустирования орошаемая суспензией часть испарителя и центральной трубы обогревается снаружи с помощью парового змеевика, навитого с небольшим зазором вокруг корпуса аппарата. Паровой змеевик теплоизолируется совместно с вакуум-испарителем и верхней частью центральной трубы.

Для предупреждения инкрустирования внутренней поверхности аппарата в местах контакта с поступающим раствором труба *4*, тройник *3*, а также патрубок на конце питающей трубы защищены антиадгезионным покрытием внутренней поверхности (эпоксидная смола с двуокисью титана). Конец патрубка питающей трубы покрыт и снаружи.

Уменьшению скорости инкрустирования способствует также и накопление кристаллов в циркулирующей суспензии.

Промышленные испытания такого вакуум-кристаллизатора показали его пригодность для работы на пенообразующих растворах. Применение описанного способа обогрева вакуум-испарителя и переход на режим с накоплением кристаллов привели к увеличению межпромывочного пробега с 8—10 *ч* до более чем 3-х суток.

Удельная объемная производительность аппаратов трехкорпусной установки составляет $100 \div 200$ *кг*/(*м*³·*ч*).

ВЫВОДЫ

1. Пенообразование в вакуум-испарителе кристаллизатора предотвращается, если процесс кипения проводится в тонком слое раствора при интенсивном перемещении поверхности испарения.

Создание таких условий обеспечивается разработанной конструкцией вакуум-испарителя.

2. Предложенная конструкция тангенциального ввода циркулирующей суспензии в вакуум-испаритель, способ обогрева и режим работы с накоплением кристаллов в суспензии позволяют в 10 раз увеличить длительность межпромывочного пробега аппарата.

Литература

1. А. И. Пухлик, Авт. свид. СССР 94785 от 9 июня 1951 г.
2. В. Т. Непомнящий, Авт. свид. 184192 СССР от 18 января 1963 г.
3. Chem. week, 88, № 18, 51—52 (1961)
4. N. C. Saeman, J. W. McCamy, E. C. Houston, End. Eng. Chem., 44, 1912 (1952).
5. В. С. Еремеев, В. И. Панов, А. И. Болотова, Л. И. Кравцов, П. П. Пирогов, В. М. Кубарская, настоящий сборник, стр. 12.
6. В. И. Панов, А. Н. Валяшко, А П. Кондаков, В. С. Еремеев, Авт свид. СССР 186386 от 13 июля 1964 г.

ИНКРУСТИРОВАНИЕ ВНУТРЕННЕЙ ПОВЕРХНОСТИ АППАРАТУРЫ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛУТОРАВОДНОГО ПОТАША $K_2CO_3 \cdot 1{,}5H_2O$

В. С. Еремеев, В. И. Панов, А. И. Болотова, Л. И. Кравцов, П.П. Пирогов, В. М. Кубарская

Излагаются результаты поиска методов замедления инкрустирования поверхности вакуум-испарителя, патрубка ввода исходного раствора и камеры смешения исходного раствора с циркулирующей суспензией.

Кристаллизация солей из пересыщенных растворов часто сопровождается образованием слоя кристаллов на внутренней поверхности аппаратов: вакуум-испарителей, холодильников, кипятильников.

Инкрустирование поверхностей, наиболее интенсивное в зонах создания пересыщения, уменьшает коэффициент теплопередачи, нарушает нормальную работу аппаратуры. Для удаления отложений аппаратуру приходится периодически отключать для промывання; в некоторых случаях, например, при кристаллизации хлористого калия в горизонтальных вакуум-кристаллизаторах, межпромывочный пробег аппаратов составляет всего 6—8 *ч*.

Предупредить или замедлить инкрустирование можно различными способами: например, путем понижения разности температур кристаллизующего раствора и хладагента при одновременном повышении скорости движения раствора [1], применения механических вибраций [2], повышения чистоты поверхности вплоть до ее полирования [3], использования различных покрытий поверхности [4].

В настоящей работе излагаются результаты понска методов замедления инкрустирования поверхности вакуум-испарителя при кристаллизации полутораводного поташа. Особенностью задачи являлась необходимость одновременного предотвращения пенообразования, свойственного производственным поташным растворам. Это ограничило выбор возможных средств и определило тип испарителя: с орошаемыми стенками либо с центральной разбрызгивающей форсункой, причем в обоих случаях уровень жидкости должен находиться вне пределов испарителя — в сливной трубе.

Относительно механизма образования инкрустаций можно сделать следующие предположения:

1. Инкрустации образуются в результате гетерогенного образования зародышей кристаллов на поверхности. Такой механизм образования инкрустаций может иметь место в том случае, если поверхностная энергия на границе раздела «кристалл — твердая поверхность» меньше поверхностной энергии на границе раздела «кристалл — раствор».

2. Инкрустации образуются в результате возникновения зародышей кристаллов в растворе, находящемся в микрорельефе поверхности. Возникшие зародыши механически удерживаются в неровностях поверхности и служат кристаллической подкладкой для дальнейшего отложения инкрустаций.

Для того чтобы процесс инкрустирования протекал по любому из указанных механизмов, необходимо, чтобы пересыщение раствора у стенки аппарата было выше пересыщения в объеме раствора. При равенстве указанных пересыщений инкрустирование будет незначительным, поскольку уровень пересыщения раствора, находящегося в контакте с кристаллами, недостаточен для образования с заметной скоростью новых зародышей кристаллов. Дополнительное пересыщение раствора у стенки возникает вследствие его охлаждения. Величина дополнительного пересыщения определяется как температурой внешней среды, так и чистотой поверхности. При грубом микрорельефе переохлаждение раствора во впадинах рельефа будет выше.

Причиной образования инкрустаций может быть также периодическое смачивание раствором участков твердой поверхности. При этом раствор постепенно испаряется со смачиваемых участков и соли механически закрепляются на поверхности. Состав инкрустаций в этом случае приближается к составу раствора, что служит отличительным признаком этого типа инкрустирования.

Исходя из изложенных представлений о механизме образования инкрустаций были намечены следующие способы уменьшения интенсивности инкрустирования вакуум-испарителей:

а) повышение чистоты внутренней поверхности вакуум-испарителя, защита поверхности вакуум-испарителя покрытиями;

б) увеличение соотношения Т : Ж в циркулирующей суспензии по отношению к равновесному;

в) теплоизоляция вакуум-испарителя;

г) термостатирование вакуум-испарителя.

Схема модельной установки вакуум-кристаллизатора поташа, на которой проверялись перечисленные способы, представлена на рисунке.

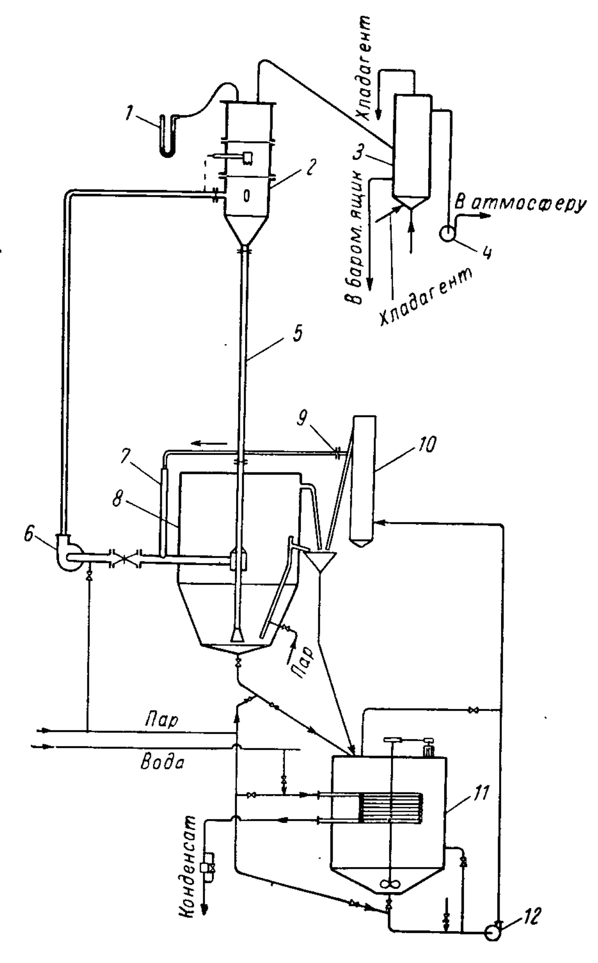


Схема модельной установки вакуум-кристаллизации полутораводного поташа:

1 — манометр; *2* — вакуум-испаритель; *3* — барометрический конденсатор; *4* — вакуум-насос; *5* — центральная циркуляционная труба; *6* — циркуляционный насос; *7* — приемная труба; *8* — кристаллораститель; *9* — калиброванная шайба; *10* — напорный бачок; *11* — бак для исходного раствора; *12* — центробежный питающий насос.

Исходный раствор готовился в баке *11* емкостью 1 *м*³. Бак снабжен змеевиком для подогрева паром или охлаждения водой. Температура исходного раствора 105—110° С; состав (в вес.%):

K_2CO_3 — 59,7; Na_2CO_3 — 0,31; KCl — 1,0; K_2SO_4 — 0,26; KOH — 0,5; плотность при 100° С 1,64 *г/см*³.

Исходный раствор из бака *11* центробежным насосом *12* через напорный бачок *10* с калиброванной шайбой *9* подавался в приемную трубу *7*, где смешивался с охлажденной суспензией, поступающей из кристаллорастителя *8*, и циркуляционным насосом *6* подавался в вакуум-испаритель *2*. Ввод циркулирующей суспензии в вакуум-испаритель был выполнен в двух вариантах: через разбрызгивающую форсунку, установленную по оси испарителя, и по касательной к цилиндрической поверхности испарителя через щелевое сопло.

Производительность циркуляционного насоса регулировалась с помощью механического вариатора числа оборотов.

Температура суспензии, поступающей в вакуум-испаритель регулировалась путем изменения подачи исходного раствора и циркулирующей суспензии в вакуум-испаритель. В последнем раствор охлаждался из-за испарения воды из раствора при кипении под вакуумом и перетекал по центральной циркуляционной трубе *5* в нижнюю часть кристаллорастителя. Поток суспензии, поднимающейся вверх, в кристаллорастителе поддерживал кристаллы во взвешенном состоянии.

Температура выходящей из вакуум-испарителя суспензии поддерживалась в течение опыта на уровне 50÷60° С. Продолжительность опыта после установления температурного режима составляла 3—8 *ч*.

Суспензия из кристаллорастителя самотеком возвращалась в бак исходного раствора.

Соковый пар из вакуум-испарителя поступал в барометрический конденсатор *3*, охлаждаемый водой. Несконденсировавшаяся паро-воздушная смесь отсасывалась вакуум-насосом *4*.

С каждым вариантом конструкции испарителя была проведена серия опытов. При этом определялась максимально допустимая разность температур суспензии на входе и выходе из вакуум-испарителя, при которой еще не наблюдается его инкрустирование. Результаты опытов приведены в табл. 1. Опыты с вводом раствора в вакуум-испаритель через форсунку приведены при разности температур не более 3 *град*. При более высокой разности температур инкрустации откладывались на форсунке.

Проведенные опыты показали, что при повышении чистоты внутренней поверхности, применении защитных покрытий, особенно стеклоэмалью, фторопластом, композициями на основе эпоксидной смолы, допустимы более высокие переохлаждения раствора в испарителе. Эффективен также наружный обогрев поверхности испарителя с помощью навитого с зазором парового змеевика.

Полученные на стендовой установке результаты были проверены на опытнопромышленной трехкорпусной вакуум-кристаллизационной установке производительностью 3 *т/ч* в расчете на

Таблица 1

Максимальное понижение температуры суспензии в вакуум-испарителе, при котором отсутствует образование инкрустаций

№ модели	Характеристика исполнения вакуум-испарителя	Расход поступающего раствора, л/ч	Продолжительность опыта, ч	Максимальное понижение температуры в испарителе, °С	Конструкция ввода циркулирующей суспензии в вакуум-испаритель
1	Вакуум-испаритель сделан из Ст. 3	350	4	1,5	Тангенциальный ввод
2	То же, сварные швы тщательно зачищены	350	3,5	2,0	То же
3	То же	500	3,5	1,5	Форсунка
4	Вакуум-испаритель сделан из Ст. 3, теплоизолирован снаружи	500	3,0	2,0	»
5	То же	500	3,0	3,0	Тангенциальный ввод
6	Вакуум-испаритель сделан из Ст. 3, термостатирован с помощью парового змеевика, навитого вокруг испарителя на расстоянии 50 *мм* и термоизолированного совместно с испарителем	500	4,0	4,0	То же
7	Вакуум-испаритель сделан из стали 1Х18Н9Т сварные швы тщательно зачищены	500	7,0	4,5	» »
8	Вакуум-испаритель сделан из Ст. 3 термостатирован с помощью парового змеевика, навитого вокруг испарителя на расстоянии 50 *мм* и термоизолированного совместно с испарителем	500	3,0	2,5	Форсунка
9	Вакуум-испаритель сделан из Ст. 0. Покрыт внутри кислото-щелочестойкой стеклоэмалью № 265	250	8,0	> 10,0	Тангенциальный ввод
10	То же (п. 9). Покрыт внутри кислотостойкой стеклоэмалью № 91	250	8,0	> 10,0	То же
11	Покрыт внутри эпоксидной смолой ЭД-5 с двуокисью титана	250	7,0	> 10,0	» »
12	Покрыт внутри эпоксидной смолой ЭД-5 с каменноугольным лаком и корундом	250	5,0	6,0	» »
13	Покрыт внутри фторопластом 30	500	5,0	8,0	Тангенциальный ввод
14	Покрыт внутри фторопластом 32	250	5,5	8,0	То же
15	Гуммирован внутри ианритом НТ	250	6,0	7,0	» »
16	Вакуум-испаритель по п. 5. Концентрация твердой фазы понижена в 2 раза	500	4,0	2,0	» »

безводный поташ. Исходным раствором был маточный раствор после отделения двойной соли (Na_2CO_3, K_2CO_3) при переработке щелоков глиноземного производства, работающего на нефелине. Температура исходного раствора 95÷105° С; температура суспензии после кристаллизации 35—40° С. Понижение температуры раствора в вакуум-испарителях колебалось в пределах 3÷5 *град*. Диаметр испарителя 900 *мм*; диаметр сливной трубы из испарителя 400 *мм*.

Характеристика инкрустирования вакуум-испарителя при различных вариантах его исполнения даны в табл. 2.

Испытания опытнопромышленной установки показали, что применение подачи суспензии через центральную разбрызгивающую форсунку требует обязательной защиты внутренней поверхности испарителя. При подаче суспензии в испаритель через щелевое сопло тангенциально к поверхности испарителя удается даже при исполнении испарителя, сделанного из углеродистой стали, предотвратить образование инкрустаций, сочетая наружный обогрев испарителя паровым змеевиком и теплоизоляцию, тщательную зачистку сварных швов на внутренней поверхности с некоторым увеличением кратности циркуляции суспензии с повышением содержания в ней кристаллов.

Последнее достигается путем раздельного отбора осветленного раствора и сгущенной суспензии из кристаллорастителя [5].

Была проверена также эффективность применения различных покрытий для предотвращения инкрустирования патрубка входа исходного раствора и камеры смешения исходного раствора с циркулирующей суспензией. Наилучшие результаты дала защита эпоксидной смолой с двуокисью титана. Стойкость покрытия удовлетворительна.

Таблица 2

Характеристика инкрустирования вакуум-испарителя опытнопромышленной установки

№ опыта	Тип ввода суспензии в вакуум-испаритель	Характеристика исполнения вакуум-испарителя и режима его работы	Характер инкрустирования вакуум-испарителя
1	Через разбрызгивающую форсунку, установленную по оси испарителя	Испаритель изготовлен из Ст. 3 без выполнения каких-либо специальных требований для уменьшения скорости инкрустирования	Через 10 *ч* работы толщина инкрустаций на стенке вакуум-испарителя 300 *мм*; в сливной трубе 150 *мм*. Инкрустации прочно удерживаются на поверхности
2	То же	По п. 1, но с наружной теплоизоляцией	Прочность сцепления инкрустаций с поверхностью уменьшается; достигая толщины 60—100 *мм* инкрустации обрушиваются, закрывая выход суспензии из вакуум-испарителя
3	» »	По п. 1, но с паровым змеевиком, навитым вокруг испарителя с зазором 20—50 *мм* и теплоизолированным совместно с испарителем	Инкрустации обрушиваются при толщине 20—40 *мм*, закрывая выход суспензии из вакуум-испарителя
4	» »	По п. 1, но с установкой в центральной части вакуум-испарителя вкладыша из низколегированной стали с более чистой поверхностью	Инкрустирование имеет локальный характер; отложения срываются со стенки, не достигая больших размеров. Длительность межпромывочного пробега достигает суток
5	» »	По п. 1 с защитой поверхности испарителя свободно висящей пленкой из полиэтилена	Инкрустации отсутствуют. Через двое суток пленка механически разрушилась
6	» »	По п. 1 с защитой поверхности испарителя свободно висящими листами маслостойкой резины	Инкрустации отсутствуют. Резина теряет эластичность и деформируется
7	» »	Испаритель выполнен из нержавеющей стали с тщательной зачисткой сварных швов	Инкрустации образуются преимущественно по сварным швам и обрушиваются при толщине 20—40 *мм*, забивая выход суспензии из испарителя
8	Через щелевое сопло тангенциально к поверхности испарителя	Испаритель выполнен из Ст. 3; вокруг испарителя навит паровой змеевик с зазором 20—50 *мм* и теплоизолирован совместно с испарителем	Инкрустации обрушиваются при толщине 10—20 *мм*, иногда закрывая выход суспензии из испарителя
9	Через щелевое сопло тангенциально к поверхности испарителя	По п. 8. Кратность циркуляции суспензии увеличена в 1,5 раза; понижение температуры суспензии в испарителе равно 4 *град*	Через двое суток работы наблюдаются незначительные инкрустации на сварных швах
10	То же	По п. 8. Соотношение Т : Ж в циркулирующей суспензии увеличено до 1 : 1	После трехсуточной эксплуатации инкрустации отсутствуют
11	» »	Испаритель выполнен из нержавеющей стали с тщательной зачисткой сварных швов	Инкрустирование отсутствует

ВЫВОДЫ

1. Скорость инкрустирования внутренней поверхности вакуум-испарителя, изготовленного из углеродистой стали, значительно снижается, если конструкция его удовлетворяет следующим требованиям:

а) ввод циркулирующей суспензии в вакуум-испаритель осуществляется в среднюю часть тангенциально через щелевое сопло со скоростью истечения не менее 6 *м/сек*;

б) на внутренней смачиваемой поверхности вакуум-испарителя должны отсутствовать выступающие детали; сварные швы должны быть тщательно зачищены заподлицо с поверхностью;

в) смачиваемая пересыщенным раствором внутренняя поверхность испарителя снаружи термостатируется путем навивки с внешней стороны парового змеевика, отстоящего от наружной поверхности на расстоянии 20—50 *мм* и теплоизоляции змеевика совместно с вакуум-испарителем.

2. Увеличение соотношения Т : Ж в циркулирующей суспензии, а также кратности циркуляции снижает скорость инкрустирования испарителя.

3. Применение защитных покрытий внутренней поверхности испарителя стеклоэмалью, фторопластом, наиритом, эпоксидной смолой с двуокисью титана, позволяет полностью предотвратить образование инкрустаций. Применение покрытий целесообразно также для предотвращения инкрустирования трубопроводов и деталей аппарата в месте ввода раствора.

Литература

1. Л. Н. Матусевич, К. Н. Шабалин, ЖПХ, **25**, № 11, 1157—1164 (1952); Ю. П. Каретников, Г. Н. Богачев, Г. Ф. Фефелова, Труды Уральского н.-и. химич. ин-та, вып. 1, 1954; Л. Н. Матусевич, ЖПХ, **33**, № 4, 796—802 (1960); Ю. П. Каретников, В. Н. Тарасова, ЖПХ, **34**, № 2, 282—287 (1961); И. Н. Засидько, Н. Ю. Тобилевич, Труды центр. н.-и. ин-та сахарной пром., вып. 11, 1963, стр. 157—171; J. L. Chandler, Trans. enst. Chem. Engrs, **42**, № 1, 24—34 (1964).
2. Л. Н. Матусевич, Г. Р. Гаврилов, ЖПХ, **38**, № 3, 494 (1965).
3. М. А. Старикович, Е. А. Казакова, ДАН СССР, **68**, № 5, 851—854 (1949).
4. Чехосл. пат. 103810, 15. IV. 1962.
5. Авт. свид. 186386, 13. VII. 1964.

ПРИМЕНЕНИЕ ОСЕВЫХ НАСОСОВ В КРИСТАЛЛИЗАТОРАХ

А. Н. Валяшко, Л. М. Лебедев, Ю. П. Лебеденко

Проанализированы особенности использования осевых насосов для осуществления перемешивания суспензии в кристаллизаторах.

В зависимости от степени агрессивности перемешиваемой суспензии и содержания в ней твердой фазы рекомендованы допустимые окружные скорости вращении рабочего колеса осевого насоса.

Современный промышленный кристаллизатор для кристаллизации из растворов должен удовлетворять следующим требованиям:

1) высокая удельная объемная производительность кристаллизатора;

2) кристаллический продукт должен быть крупным и однородным по размеру; кристаллы должны быть хорошо сформированы;

3) аппарат должен обладать высокой надежностью в эксплуатации и иметь большой межпромывочный пробег;

4) аппарат должен быть компактным;

5) стоимость капитальных и эксплуатационных затрат должна быть низкой.

Выполнение этих условий при конструировании промышленного кристаллизатора в большой степени зависит от того, каким перемешивающим устройством будет снабжен аппарат. Хорошая организация перемешивания суспензии позволит увеличить межпромывочный пробег кристаллизатора, повысить крупность кристаллов и их чистоту [1—3]. От типа, перемешивающего устройства зависит также компактность аппарата, его стоимость и величина эксплуатационных затрат. Одним из лучших типов перемешивающих устройств для кристаллизаторов является осевой насос, встроенный непосредственно в аппарат.

Встроенными осевыми насосами снабжены кристаллизаторы, изготовляемые ведущими зарубежными фирмами [4, 5].

Кристаллизаторы со встроенными осевыми насосами имеют хорошо организованную циркуляцию суспензии по контуру с минимальной протяженностью (рис. 1, 2). Вследствие этого энергетические затраты на осуществление циркуляции суспензии в кристаллизаторах этого типа значительно ниже, чем в кристаллизаторах с внешним контуром циркуляции (рис. 3). Кристаллизаторы с внутренним контуром циркуляции имеют симметричное относительно продольной оси аппарата поле скоростей, чем исключается образование застойных зон с высокими уровнями пересыщения в растворе и достигается более полное использование объема кристаллизатора.

В настоящее время в СССР разработаны и выпускаются отечественной промышленностью ряд осевых химических насосов (ОХ6-25; ОХ6-30; ОХ6-42-г; ОХ6-70-г; ОХ8-58в; 10 ПрЦ; 18 ПрЦ), которыми оборудуются выпарные аппараты, реакторы различного типа и кристаллизаторы.

Однако опыт эксплуатации этих насосов показал, что условия работы осевого насоса, перекачивающего агрессивную жидкость, содержащую твердую фазу, настолько специфичны, что потребовалась разработка специального ряда осевых химических насосов для кристаллизаторов. Детали насоса, перекачивающего агрессивную суспензию, подвергаются коррозионной эрозии, коррозионной усталости, коррозионному растрескиванию и абразивному износу.

Было обнаружено, что наиболее быстроизнашиваемой деталью осевого насоса в этих условиях является рабочее колесо.

Так, например, срок службы рабочего колеса насоса 18 ПрЦ, изготовленного из хромоникелевой стали 1Х18Н10Т и перекачивающего водный раствор, содержащий 50% Na_2S и 2% абразивных частиц (кокс), при 80° С составлял всего лишь 8 суток. Было также обнаружено, что скорость коррозионно-абразивного износа поверхности каналов насосов пропорциональна примерно кубу скорости потока.

Разрушение осевого насоса, перекачивающего агрессивную суспензию, как правило, начинается на периферийных кромках лопастей. В этих местах окружная скорость лопастей достигает наибольшей величины и абразивный износ ускоряется развитой щелевой коррозией и кавитацией. Поэтому одним из наиболее эффективных средств уменьшения скорости износа лопасти и стенок камеры является ограничение величины окружной составляющей скорости на внешнем радиусе от $26 \div 32$ до $10 \div 18$ *м/сек* с одновременным увеличением кольцевого зазора между лопастью и камерой до $1{,}5 \div 2{,}0$ *мм*. Для увеличения срока службы рабочего колеса насоса, перекачивающего агрессивную суспензию, необходимо также увеличить толщину лопасти в 1,3—2,0 раза по сравнению с толщиной лопасти насоса, перекачивающего технически чистую воду.

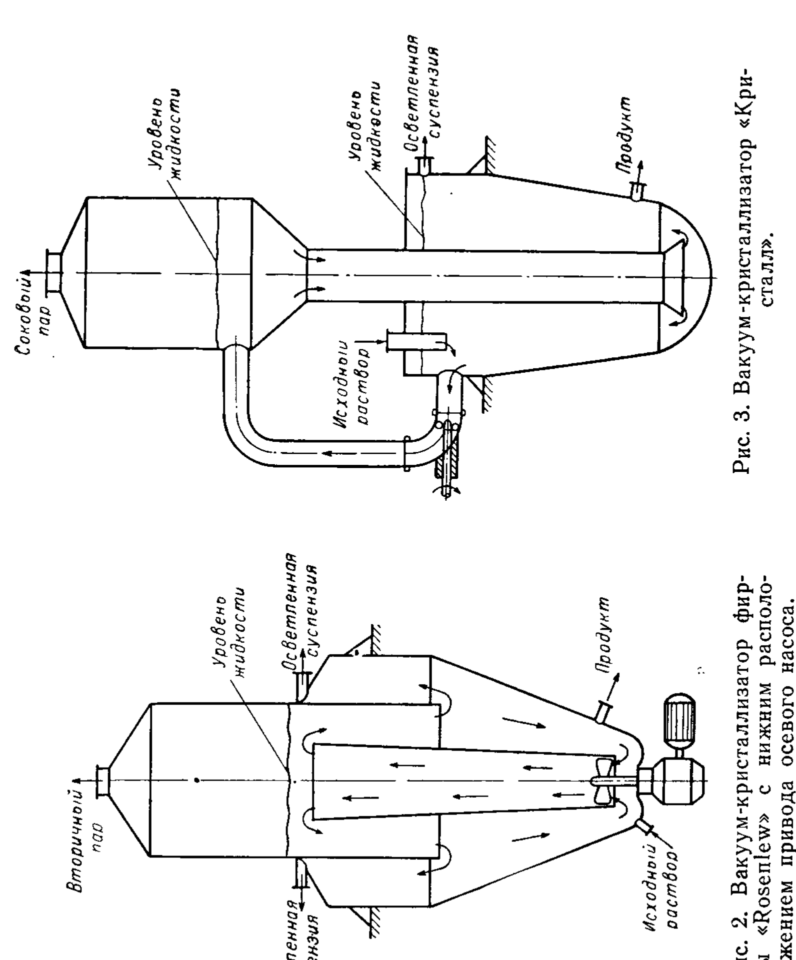


Рис. 3. Вакуум-кристаллизатор «Кристалл».

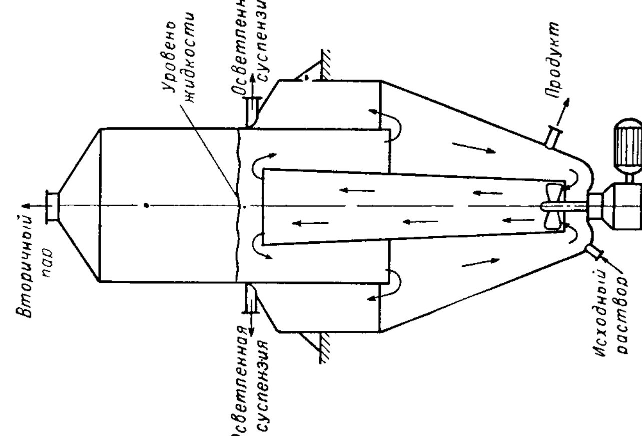


Рис. 2. Вакуум-кристаллизатор фирмы «Rosenlew» с нижним расположением привода осевого насоса.

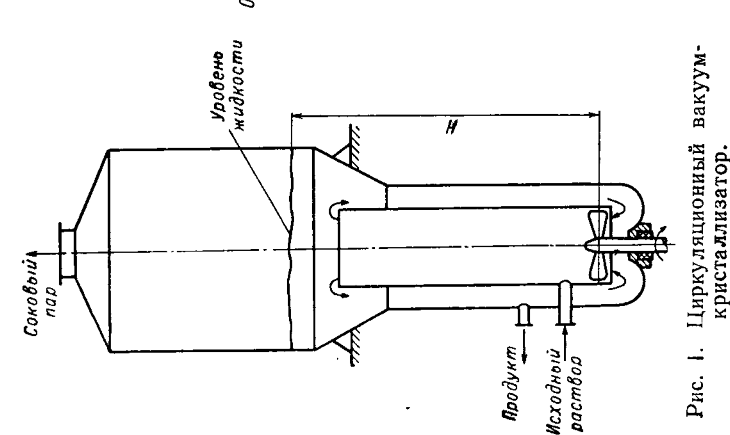


Рис. 1. Циркуляционный вакуум-кристаллизатор.

Условия эксплуатации осевых химических насосов можно разделить на три категории: легкие, средние и тяжелые. При легких условиях эксплуатации насос перекачивает раствор, содержащий взвесь в количестве до 5 *г/л*. В этом случае при отсутствии кавитации возможна только коррозионная эрозия. Коррозионные усталость и растрескивание наблюдались только в случае некачественного изготовления лопастей.

При средних условиях работы перекачиваемый раствор содержит взвесь в количестве до 400 *г/л*. В этом случае возможны, при отсутствии кавитации, коррозионная эрозия и небольшой абразивный износ. В этих условиях работают большинство ранее упомянутых осевых химических насосов.

При тяжелых условиях эксплуатации насос перекачивает сильно коррозионный раствор с абразивной взвесью.

В этих условиях возможны интенсивная коррозионная эрозия, сопровождающаяся абразивным износом, коррозионная усталость (из-за неравномерного износа лопасти) и чисто коррозионное

Таблица 1

Рекомендуемые типы насосов для перекачки агрессивных суспензий при различных условиях эксплуатации

Наименование параметров	Условия эксплуатации		
	легкие	средние	тяжелые
Характеристика среды	Раствор со взвесью до 5 *г/л*	Коррозионный раствор со взвесью до 400 *г/л*	Сильнокоррозионноактивный раствор с абразивной смесью
Балл по десятибальной шкале коррозионной стойкости металлов (по стали Х18Н9Т)	1—3	3—6	7—10
Крупность кристаллов, *мм*	0,01—0,05	1—2,5	2,5—10
Допустимая максимальная скорость на внешнем профиле лопасти колеса, *м/сек*	32—26	18	10
Минимальный технический ресурс до среднего ремонта с заменой деталей, *ч*	4000	3000	2000
Типовые осевые насосы для даных сред	ОП2—110 ОП3—110 О2—42 в морском исполнении 06—42М 40 ПрЦВ	18 ПрЦ ОХ6—42Г ОХ6—70Г ОХ8—58в	18 ПрЦ из высоколегированных сталей
Типовые модели осевых насосов	01, 02,03,05,06, 07, 08, 010, 012	06, 08, 012	08, 012

разрушение лопасти. Защита колеса, работающего в этих условиях, может быть достигнута применением высоколегированных сталей с содержанием хрома $\geqslant 25\%$ и никеля $\geqslant 20\%$ или титана с повышенной твердостью поверхностного слоя.

В табл. 1 приведены допустимые окружные скорости лопаток типовых насосов в зависимости от условий их эксплуатации.

Наиболее подходящими для перекачки суспензий можно считать осевые насосы моделей 06, 08 и 012. Эти модели имеют небольшое число ($3 \div 5$) толстых и удлиненных лопастей.

Универсальные характеристики осевых насосов приведены в литературе [6—8]. Кавитационные качества насоса встроенного типа должны уточняться для каждого конкретного случая по безразмерным кавитационным универсальным характеристикам. При этом необходимо соблюдать следующее условие:

$$H - \frac{v_{\text{вх}}^2}{2g} - \sum h_W \geqslant \Delta h_1 = K_{\Delta h_1} n^2 D_{\text{к}}^2$$

где H — расстояние от плоскости, в которой расположено колесо, до уровня жидкости в аппарате, *м* (рис. 1);

$v_{\text{вх}}$ — скорость на входном участке подвода к рабочему колесу насоса, *м/сек*;

$\sum h_W$ — сумма гидравлических потерь на вертикальном подводящем участке циркуляционной трубы от уровня жидкости до входа в насос, *м*;

Δh_1 — кавитационный запас по первому критическому режиму, *м*;

n — скорость вращения колеса, *об/сек*;

$D_{\text{к}}$ — диаметр колеса, *м*;

$K_{\Delta h_1}$ — скорость вращения колеса, *об/сек*;

В табл. 2 приведены рекомендуемые скорости вращения рабочего колеса осевого насоса, перекачивающего агрессивную суспензию, при различных диаметрах колеса и условиях работы насоса.

Таблица 2

Рекомендуемые скорости вращения рабочего колеса осевого насоса в зависимости от диаметра колеса и условий эксплуатации насоса

$D_{\text{к}}$, *мм*	Условия эксплуатации насоса			$D_{\text{к}}$, *мм*	Условия эксплуатации насоса		
	легкие	средние	тяжелые		легкие	средние	тяжелые
160	2900	1450	960	420	960	730	485
200	1450	1450	960	550	730	585	365
250	1450	960	730	700	730	585	365
300	1450	960	730				

При чрезмерном уменьшении числа оборотов колеса быстроходность насоса может снизиться ниже 450. Тогда для получения желаемого напора необходимо применять диагональные или полуосевые насосы быстроходностей $400 \div 200$ с направляющими аппаратами. Но насосы этого типа еще сравнительно мало разработаны.

Лопатки направляющего аппарата насоса, перекачивающего агрессивную суспензию, так же как и лопатки рабочего колеса подвергаются усиленному износу. Особенно быстро изнашиваются входные кромки лопаток направляющего аппарата. Так, например, на лопатках, изготовленных из чугуна, через 2000—25000 *ч* работы наблюдались коррозионно-кавитационные каверны глубиной 5—10 *мм* и шириной 100—200 *мм*, расположенные на тыльной стороне лопатки вдоль входной кромки.

Таким образом, условия работы осевых насосов, осуществляющих перемешивание суспензии в кристаллизаторах, резко отличны от условий работы насосов, перекачивающих технически чистую воду. Эти особенности условий работы необходимо учитывать при проектировании осевых насосов для кристаллизаторов.

ВЫВОДЫ

1. Осевой насос является одним из лучших устройств для осуществления циркуляции суспензии в кристаллизаторах.

2. При конструировании осевых насосов для кристаллизаторов необходимо учитывать особенности условия их эксплуатации, связанные с содержанием в перекачиваемой жидкости твердых частиц.

Литература

1. Л. Н. Матусевич, ЖПХ, **32**, № 3, 536 (1959).
2. Л. Н. Матусевич, ЖПХ, **33**, № 2, 317 (1960).
3. Ю. П. Каретников, В. К. Тарасова, ЖПХ, **34**, № 2, 282 (1961).
4. Houghton S., Chem. Proc. Eng., **46**, № 12, 639—646 (1965).
5. Проспект фирмы «W. Rosenlew», Финляндия, 1968.
6. ГОСТ 9366—60, Насосы осевые. Типы и основные параметры.
7. Осевые насосы (каталог), ВИГМ, 1961.
8. Л. М. Лебедев, К расчету колес осевых насосов. Труды ВИГМ, вып. **33**, 1963.

К ВЫБОРУ КРИСТАЛЛИЗАТОРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРООКИСИ БАРИЯ ВЫСОКОГО КАЧЕСТВА

Ф. И. Стригунов

Проанализированы показатели производства гидроокиси бария с применением вакуум-кристаллизаторов и механических кристаллизаторов с водяным охлаждением из растворов после конверсионного обмена между хлористым барием и едким натром. Показано, что удельная производительность вакуум-кристаллизаторов составляет 300—400 *кг/(м³·ч)* против 20—35 *кг/(м³·ч)* при работе кристаллизаторов с водяным охлаждением.

Качество гидроокиси бария при вакуум-кристаллизации значительно выше и при очистке растворов фильтрованием перед кристаллизацией содержание регламентированных примесей сводится к минимуму, превышая технические требования зарубежных фирм.

В последнее время технические требования к гидроокиси бария стали близкими к качественным показателям, предъявляемым к реактивным солям. В связи с этим большое внимание уделяется выбору технологии производства и аппаратуры для кристаллизации.

Патентный обзор показал многообразие методов получения гидроокиси бария: ионообменный [1—4], электрохимический [5, 6], карбидный [7]. В США гидроокись бария получают гашением продукта термической диссоциации углекислого бария [8]. Распространенным методом является также конверсионный способ, суть которого состоит в обменной реакции хлористого бария и едкого натра [9].

Во всех методах заключительной стадией, определяющей качество продукта и экономичность производства, является выделение кристаллов $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$. Для этой цели в промышленности применяются кристаллизаторы-холодильники и вакуум-кристаллизаторы. При использовании кристаллизаторов-холодильников заманчивой является простота их изготовления и обслуживания. Однако при анализе технико-экономических показателей работы отмеченные преимущества оборачиваются своей противоположностью.

Вследствие инкрустации поверхности аппарата резко падает коэффициент теплопередачи, поэтому отмечается высокий расход воды. При кристаллизации гидроокиси бария кристаллы получаются мелкими вследствие того, что исходные растворы смешиваются при температуре ниже температуры кристаллизации. Это ухудшает отмывку от хлора и связано с получением продукта повышенной влажности. Кроме того, вследствие протекания процесса кристаллизации в открытой аппаратуре наблюдается заметное повышение содержания углекислого бария в продукте за счет поглощения CO_2 из окружающей атмосферы.

Приводим показатели работы кристаллизатора-холодильника объемом 5,6 *м*³, представляющего собой реактор, оборудованный мешалкой и рубашкой для подачи холодной воды. В кристаллизаторе смешиванием растворов хлористого бария и едкого натра получали раствор с содержанием 8—9% $Ba(OH)_2$ при температуре 40—45° С. При подаче воды с температурой 20° С охлаждение раствора до 28—30° С проходило за 5—6 *ч*. В маточных растворах содержание $Ba(OH)_2$ достигало 6%. Степень использования бария по кристаллическому продукту не превышала 50—55%. Потери продукта с маточными растворами составляли 20—25%, с промывными водами 25%. Выход маточного раствора достигал 4,5 *л/кг*, расход воды на промывание 4 *л/кг*. Коэффициент теплопередачи достигал 70—90 *ккал/(м² · ч · град)*.

Качество гидроокиси бария, полученной при использовании кристаллизатора-холодильника, приведено в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав гидроокиси бария, полученной в кристаллизаторах-холодильниках

Компоненты	Содержание, %	
	без очистки	с очисткой растворов
$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	89,2	89,7
$BaCO_3$	3,0	3,0
$Ca(OH)_2$	1,5	0,3
Cl^-	0,1	0,1
Нерастворимые в соляной кислоте примеси	0,4	0,3
Fe	0,05	0,005

В табл. 1 приведен состав гидроокиси бария без очистки и с очисткой растворов от примесей перед кристаллизацией по методу подщелачивания и фильтрования [10].

Скорость осветления суспензии после кристаллизации достигала 8—9 *м/ч*. Величина кристаллов в среднем составила 65 *мкм*, но не превышала 90—100 *мкм*. Удельная производительность кристаллизатора по гидроокиси бария кристаллической находилась в пределах 20—35 *кг/(м³ · ч)*.

Более эффективными являются вакуум-кристаллизаторы, в которых охлаждение растворов происходит за счет кипения под вакуумом [11]. При этом достигается более глубокое охлаждение и представляется возможным регулирование процесса кристаллизации.

Для получения исходных растворов гидроокиси бария смешивали раствор хлористого бария концентрацией 300 *г/л* $BaCl_2$ и раствор едкого натра 600 *г/л* NaOH при 80° С и избытке NaOH в пределах 10—15% сверх стехиометрического количества. Раствор гидроокиси бария перед кристаллизацией содержал 14—15% $Ba(OH)_2$; для отделения взвешенных частиц $BaCO_3$, $Ca(OH)_2$, $Fe(OH)_3$ и других примесей раствор фильтровали на мешочных фильтрах. В процессе обменной реакции между хлористым барием и едким натром проходило снятие пересыщения по кальцию, магнию, при этом отмечалось агрегирование мелких частиц. Это позволяло отделять их при давлении не более 0,3—0,4 *атм* на мешочном фильтре через капроновую ткань.

Содержание гидроокиси кальция в растворе перед фильтрованием составляло 2—5 *г/л*, после фильтрования 0,02—0,03 *г/л*. При этом происходило отделение выпавшего в осадок углекислого бария. Если до фильтрования его содержание достигало 5—6 *г/л*, то после фильтрования снижалось до 0,4—0,5 *г/л*. При этом отделялись примеси железа и нерастворимых веществ, что благоприятно отражалось на качестве продукта. До фильтрования раствор

гидроокиси бария характеризовался интенсивным молочно-белым цветом, после фильтрования раствор становился слегка мутноватым.

Рабочий объем блока из четырех вакуум-кристаллизаторов равен 3,2 *м*³. Время пребывания раствора в системе кристаллизации составляет 20—30 *мин*. Раствор охлаждался от 80 до 10—12° С, вакуум создавался работой четырехступенчатой пароэжекционной установки.

Температура и остаточное давление снижались постепенно:

В 1 корпусе . . . . 40° С — 40 *мм рт. ст.*
Во 2 » . . . . 31° С — 22 *мм рт. ст.*
В 3 » . . . . 19° С — 13 *мм рт. ст.*
» 4 » . . . . 11° С — 10 *мм рт. ст.*

В табл. 2 указан состав гидроокиси бария, полученной в вакуум-кристаллизаторах.

Таблица 2

Состав гидроокиси бария, полученной в вакуум-кристаллизаторах

Компоненты	Содержание, %	
	без очистки	с очисткой
$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	92,04 *	92,25 *
$BaCO_3$	1,70	0,52
$Ca(OH)_2$	0,80	0,07
Хлор	0,06	0,05
Нерастворимые в соляной кислоте	0,30	0,03
Fe	0,006	0,002

* Время сушки на центрифуге ПМ-1200 1,5 *мин*.

При этом получали продукт белоснежного цвета с голубоватым отливом, крупнокристаллический, что способствовало улучшению его отмывки от хлора.

Если увеличить время сушки кристаллов на центрифуге, то содержание основного вещества можно повысить за счет снижения гигроскопической влаги. При увеличении времени сушки на центрифуге ПМ-1200 содержание $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ в продукте изменялось следующим образом:

1 *мин* . . . . . . 92,0%   4 *мин* 94,6%
2 » . . . . . . 92,4%   6 » 95,1%
3 » . . . . . . 93,4%   8 » 95,3%

Содержание углекислого бария в продукте повышалось незначительно, не более чем на 0,2—0,3%.

Это показывает, что для получения гидроокиси бария в соответствии с требованиями лучших мировых стандартов [12, 13], необходимо снизить влагу за счет увеличения времени сушки кристаллов на центрифуге до 4—8 *мин*. Сушка кристаллов гидроокиси бария в специальных сушилках является нецелесообразным вследствие специфичности свойств продукта [9], а также по экономическим соображениям.

Величина кристаллов $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ после отжима, отмывки и сушки на центрифуге составляла 350—380 *мкм*, отбор проб суспензии по корпусам показал постепенное увеличение размера кристаллов 200, 250, 300 и 400 *мкм* соответственно в 1, 2, 3 и 4 корпусах вакуум-кристаллизационной батареи. Следовательно, при перекачке суспензии, фуговке и промывке размер кристаллов гидроокиси бария изменяется незначительно [14].

При использовании вакуум-кристаллизаторов в продукте содержится значительно меньшее количество примесей в результате увеличения выхода кристаллов при прочих равных условиях. При вакуум-кристаллизации кристаллы гидроокиси бария получаются более крупными, поэтому на отмывку от хлора используется меньшее количество воды, порядка 1,0 *л/кг*. Выход маточного раствора составляет 2,5—3 *л/кг*.

При производительности вакуум-кристаллизаторов объемом 3,2 *м*³ примерно 1000 *кг* кристаллов в 1 *ч*, температура суспензии на выходе достигает 10—11° С. Содержание гидроокиси бария в маточном растворе не превышает 30 *г/л*.

Выход гидроокиси бария достигает 80—83%, что объясняется более глубоким охлаждением, а также испарением в процессе кристаллизации до 10% воды, подаваемой с исходным раствором на кристаллизацию. Удельная производительность вакуум-кристаллизаторов по кристаллизуемому продукту составила 300—400 *кг/(м³ · ч)*, что более чем в 10 раз выше соответствующей величины, достигаемой при работе кристаллизаторов-холодильников.

Сопоставление расходных коэффициентов на 1 *т* гидроокиси бария, содержащей 93% основного вещества, показало, что вакуумкристаллизаторы эффективнее кристаллизаторов-холодильников (табл. 3).

Таблица 3

Сравнение расходных норм при кристаллизации гидроокиси бария

Расход	При работе вакуум-кристаллизаторов	При работе кристаллизаторов холодильников
Хлористый барий (95% $BaCl_2 \cdot 2H_2O$), *кг/т*	920	1380
Едкий натр (92% NaOH), *кг/т*	360	550
Вода на промывку, *л/т*	1000	4000
Выход продукта, %	80—83	50—55

ВЫВОДЫ

1. Показано, что удельная производительность вакуум-кристаллизаторов составляет 300—400 *кг/(м³ · ч)* против 20—35 *кг/(м³ · ч)* при работе кристаллизатора-холодильника. Качество гидроокиси бария при вакуум-кристаллизации значительно выше и при очистке

растворов фильтрованием перед кристаллизацией содержание регламентированных примесей сводится к минимуму.

2. В процессе промывки выход по барию при вакуум-кристаллизации достигает 80—83% против 50—55% для кристаллизатора-холодильника.

Литература

1. Англ. пат. 992793 от 26. 10. 1960.
2. Англ пат. 1013711 от 18. 04. 1963.
3. Пат. ФРГ 1206872 от 23. 10. 1961.
4. Франц. пат. 1304465 от 21. 08. 1964.
5. Авт. свид. 166309 от 10. 07. 1963.
6. Англ. пат. 952632 от 23. 08. 1961.
7. Итал. пат. 556283 от 6. 07. 1956.
8. Пат. США 2772948, 2772949, 2772950, 2791489, 2876073, 3059999, 3031266.
9. Handbuch Gmelins der anorg. Chemie, 8 Aufl., bd. 30, Barium, 1960.
10. Ф. И. Стригунов, Н. Ш. Сафиуллин, З. Ф. Гаврилова, Авт. свид. 196573 от 26. 02. 1966.
11. Н. Ш. Сафиуллин, С. К. Соляник, Хим. пром. Украины, № 6, 8—10 (1966).
12. Гидрат окиси бария, технический, Японский станд. JIS, 1417—1965.
13. Проспект фирмы «Kali, Chemie. A.—G», 1965.
14. Л. Н. Матусевич, Кристаллизация из растворов в химической промышленности, Изд. «Химия», 1968.

ПИЛОТНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИСПЫТАНИЙ ВАКУУМ-КРИСТАЛЛИЗАТОРА С ПРИНУДИТЕЛЬНОЙ ЦИРКУЛЯЦИЕЙ

А. И. Валяшко, Ю. П. Лебеденко, В. И. Панов

Дано описание пилотной установки для испытаний вакуум-кристаллизатора. Установка работает по принципу «замкнутого цикла». Рабочая емкость кристаллизатора 140 *л*. Кристаллизатор имеет встроенный осевой насос. Установка испытана на растворах KCl, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$.

Необходимой стадией при разработке аппаратуры кристаллизации является испытание пилотных установок. Задача испытаний — уточнение рекомендованного по результатам лабораторных опытов режима, доработка деталей конструкции, определение интенсивности инкрустирования поверхности аппарата и наработка количеств продукта, достаточных для выбора аппаратуры последующих стадий: сгущения, разделения суспензии, сушки.

Как указывалось ранее (стр. 3), наибольшее распространение в крупнотоннажных химических производствах получили вакуум-кристаллизаторы с циркуляцией суспензии через испаритель. В результате испытаний различных вариантов была определена наиболее удобная в эксплуатации схема пилотной установки для испытаний кристаллизаторов этого типа (см. рисунок).

Принцип действия установки заключается в следующем.

В баке *1* емкостью 1000 *л* приготавливается исходный раствор для кристаллизации. Насыщенный раствор из центральной части бака по кольцевой щели между стенкой корпуса бака и цилиндрической перегородкой поднимается вверх и перетекает в перегреватель *11*. Здесь раствор перегревается на 2÷5 *град* выше температуры насыщения и насосом *12* подается в напорный бачок *9*, снабженный переливом и штуцером с калиброванной шайбой *10*.

Поток раствора, прошедший через шайбу *10*, поступает через гидрозатвор в циркуляционную трубу кристаллизатора *6*. Здесь раствор смешивается с циркулирующей в аппарате суспензией и поступает в испаритель. В испарителе суспензия вскипает и по кольцевому каналу между корпусом кристаллизатора и циркуляционной трубой движется вниз к насосу.

Для поддержания постоянного уровня жидкости в испарителе независимо от глубины вакуума продукционная суспензия из кристаллизатора отбирается через переливной бачок *7*. Уровень расположения перелива в этом бачке определяет уровень суспензии в испарителе кристаллизатора.

Соковый пар конденсируется в поверхностном конденсаторе *5* и через гидрозатвор *2* возвращается в бак исходного раствора *1*.

Таким образом, установка работает по принципу «замкнутого цикла». Это позволяет вести длительные испытания кристаллизатора при наличии ограниченного количества исследуемого раствора.

Конструкция кристаллизатора показана на рисунке. Рабочий объем кристаллизатора составляет 140 *л*. Нижняя часть испарителя изготовлена из органического стекла (толщина стенки $\delta = 15$ *мм*). Такое исполнение нижней части испарителя позволяет отчетливо наблюдать за характером кипения суспензии, интенсивностью циркуляции, а также предотвращает образование солеотложений на стенках испарителя при длительных экспериментах.

Циркуляционная труба кристаллизатора изготовлена из полиэтиленовой трубы диаметром 100 *мм*, к которой снаружи приварены центрирующие ребра.

Циркуляция суспензии в кристаллизаторе осуществляется осевым насосом упрощенной конструкции. В этом насосе вместо профилированных лопаток рабочего колеса диаметром 180 *мм* установлены плоские лопатки ($n=4$) постоянной толщины ($\delta=5$ *мм*) с углом атаки $\alpha=20°$.

Производительность насоса составляла 18 $м^3/ч$. Весьма ответственным узлом в конструкции насоса является уплотнение вала.

В описываемой конструкции вакуум-кристаллизатора использовано уплотнение с мягкой набивкой и гидрозатвором. Подача промывной жидкости к сальнику осуществляется периодически (3÷5 *мин* через 5 *ч* работы насоса).

Длительный опыт эксплуатации кристаллизатора показал, что такое уплотнение при скорости вращения вала 900 *об/мин* работает хорошо.

Следует отметить, что нормальная работа уплотнения вала встроенного осевого насоса вакуум-кристаллизатора в значительной степени зависит от правильного выбора глубины его затопле-

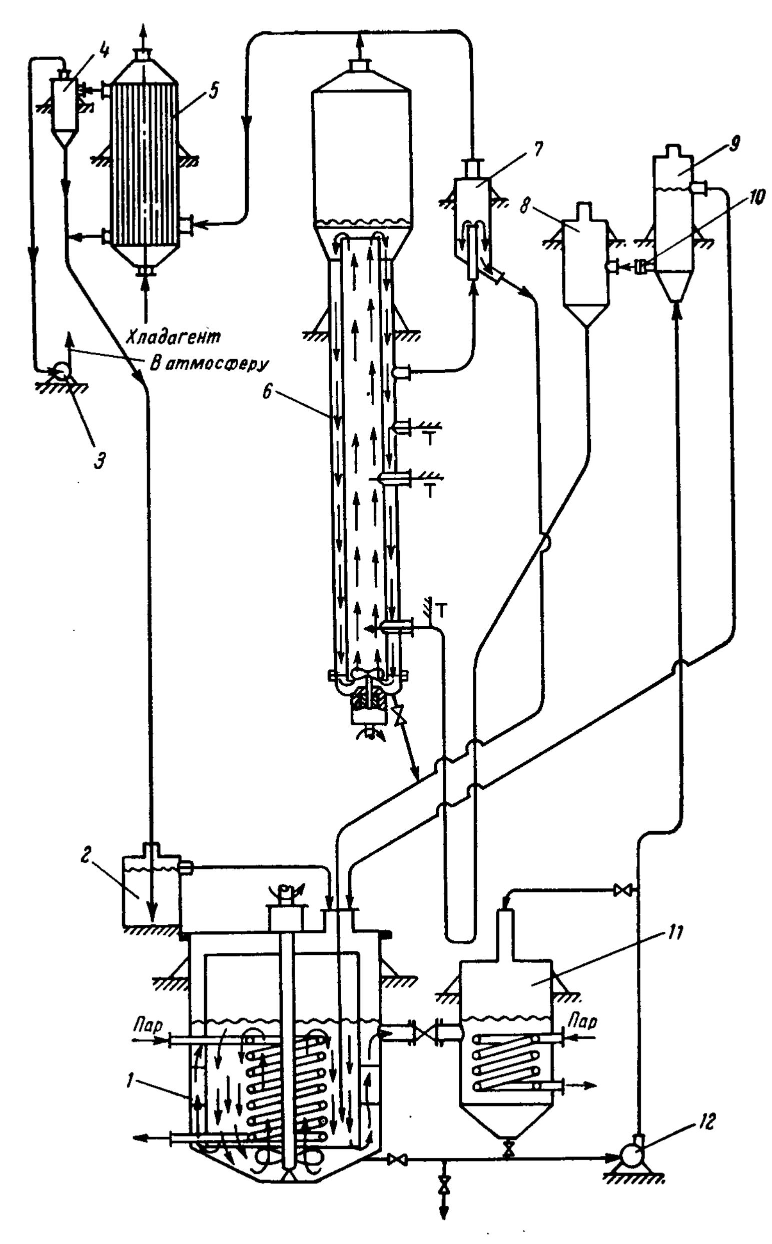


Схема пилотной вакуум-кристаллизационной установки:

1 — бак исходного раствора; *2* — гидрозатвор; *3* — вакуум-насос; *4* — ловушка; *5* — поверхностный конденсатор; *6* — кристаллизатор; *7* — переливной бачок; *8* — воронка; *9* — бачок постоянного уровня; *10* — шайба; *11* — перегреватель исходного раствора; *12* — насос.

ния. Высота столба жидкости в аппарате должна выбираться такой, чтобы при рабочем давлении в испарителе давление на сальник со стороны жидкости не превышало 10^4 *н/м*^{2}.

Кристаллизатор был испытан на растворах солей KCl, $BaCl_2$ и K_2CO_3.

Типичные значения параметров режимов работы кристаллизатора на растворах этих солей приведены в таблице.

Из данных, приведенных в таблице, видно, что кристаллизатор с циркуляцией суспензии обладает высокой производительностью при хорошем качестве кристаллического продукта.

Параметры режимов работы пилотного вакуум-кристаллизатора

Соль	Температура насыщения исходного раствора, °К	Температура суспензии в кристаллизаторе, °К	Подача исходного раствора, *л/ч*	Средний размер кристаллов, *мкм*	Удельная объемная производительность по кристаллам, *кг/(м³·ч)*
KCl	333	303	650	250÷300	454
$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	333	303	650	300÷400	500
$K_2CO_3 \cdot 1{,}5H_2O$	338	313	650	300÷400	1285

ИНТЕРФЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАЛЫХ ПЕРЕСЫЩЕНИЙ РАСТВОРОВ

Ю. П. Лебеденко, В. И. Панов

Показано, что для измерения малых пересыщений растворов может быть использован жидкостный интерферометр ИТР-2. Применение этого прибора для измерения пересыщений в растворах хлористого калия дало положительный результат.

Предложена общая формула для вычисления пересыщений и методика подготовки проб раствора к анализу на интерферометре.

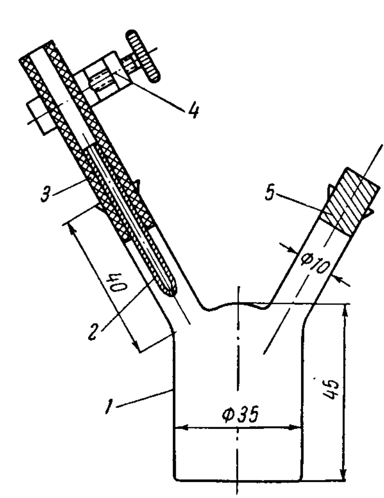
Одна из основных характеристик процесса кристаллизации — величина пересыщения раствора, — зачастую настолько мала, что ее определение с удовлетворительной точностью представляет собой нелегкую задачу. Например, по нашим измерениям величина относительного пересыщения при массовой кристаллизации хлористого калия не превышает 0,05%. Столь малые пересыщения не могут быть определены методами, основанными на измерении концентраций пересыщенного и насыщенного растворов.

Для измерения пересыщений указанного порядка величины нами был применен жидкостный интерферометр ИТР-2. Измерениями непосредственно определялась разность коэффициентов преломления пересыщенного и насыщенного растворов, т. е. величина пропорциональная, в известных пределах, разности концентраций

этих растворов. Такой метод был использован нами для определения пересыщений при кристаллизации хлористого калия из водного раствора в лабораторной модели кристаллизатора с охлаждением непрерывного действия.

При измерениях использовались кюветы длиной 80 *мм*. Показания интерферометра предварительно были откалиброваны в единицах разности концентраций растворов хлористого калия в области, близкой к насыщению при 15° С.

Для калибровки был приготовлен насыщенный при 15±0,05° С раствор хлористого калия квалификации х. ч. Навески полученного раствора разбавлялись для получения растворов с концентрацией, отличной от исходной, на 0,08; 0,16; 0,24; 0,32 и 0,40 вес.%. Фактическая величина разбавления определялась по весу полученных растворов.



Пробоотборник:

1 — корпус; *2* — трубка; *3* — вакуумная трубка; *4* — винтовой зажим; *5* — пробка.

При определении левая кювета заполнялась исходным раствором, правая — разбавленным. После выравнивания температур раствора в кюветах производился отсчет делений на компенсационном винте интерферометра при совмещении интерференционных картин.

При обработке результатов измерений получено:

$$\Delta c = 2{,}446 \cdot 10^{-4} n^{0{,}938} \qquad (1)$$

где Δc — разность концентраций растворов хлористого калия в кюветах, вес.%;

n — число делений на компенсационном микровинте при совмещении интерференционных картин.

Величина стандартной относительной ошибки определения Δc по формуле (1) равна $\sigma = \pm 3\%$.

Пробы из кристаллизатора отбирались через фильтр в сухие взвешенные и вакуумированные пробоотборники (см. рисунок). Пробы пересыщенного раствора отбирались после стабилизации режима работы кристаллизатора; пробы насыщенного раствора — после выдерживания суспензии в кристаллизаторе при постоянной температуре в течение 30 *мин* без поступления исходного раствора. Поскольку на интерферометре ИТР-2 можно производить измерения лишь при комнатной температуре растворов, то пробы растворов, насыщенных при более высоких температурах, перед измерением разбавлялись. Разбавление производилось до концентраций, в области которых были откалиброваны показания интерферометра. Пробы до и после разбавления взвешивались и определялся коэффициент разбавления:

$$k = \frac{G_р}{G} \qquad (2)$$

где G; $G_р$ — веса раствора, соответственно, до и после разбавления.

В зависимости от соотношения температур в кристаллизаторе при отборе проб пересыщенного и насыщенного раствора и величин коэффициентов их разбавления возможны следующие случаи:

I	$t_п > t_н$;	$c_{пр} > c_{нр}$
II	$t_п > t_н$;	$c_{пр} < c_{нр}$
III	$t_п < t_н$;	$c_{по} > c_{нр}$
IV	$t_п < t_н$;	$c_{пр} < c_{нр}$

где $t_п$, $t_н$ — температура при отборе проб, соответственно, пересыщенного и насыщенного растворов;

$c_{пр}$, $c_{нр}$ — концентрации кристаллизующегося вещества после разбавления проб, соответственно, пересыщенного и насыщенного растворов.

Положение знака неравенства в соотношениях между $c_{пр}$ и $c_{нр}$ определяется расположением кювет в интерферометре: совмещение интерференционных картин возможно лишь в том случае, если концентрация раствора в левой кювете больше, чем в правой.

В общем случае:

$$S = c_п - c_н - \left(\frac{dc_н}{dt}\right)_{t=\bar{t}} (t_п - t_н) \qquad (3)$$

$$c_{пр} - c_{нр} = \pm a n^b \qquad (4)$$

где S — величина насыщения раствора, вес.%;

$c_п$, $c_н$ — концентрации, соответственно, пересыщенного и насыщенного растворов;

$\bar{t}$ — средняя температура при отборе проб, $\bar{t} = \frac{t_п + t_н}{2}$;

a, b — постоянные коэффициенты, определенные при калибровке интерферометра;

n — число делений на компенсационном микровинте при совмещении интерференционных картин; знак плюс в правой части формулы (4) принимается, если в левой кювете находится проба разбавленного пересыщенного раствора, знак минус — если в левой кювете находится проба разбавленного насыщенного раствора.

Кроме того, из определения коэффициента разбавления следует:

$$c_{пр} = \frac{c_п}{k_п} \qquad (5)$$

$$c_{нр} = \frac{c_н}{k_н} \qquad (6)$$

Из формул (3) и (4), используя соотношения (5) и (6), получим формулу для расчета величины пересыщения:

$$S = \pm a n^b k_п + c_н \frac{k_п - k_н}{k_н} - \left(\frac{dc_н}{dt}\right)_{t=\bar{t}} (t_п - t_н) \qquad (7)$$

Знаки перед первым членом формулы (7) принимаются в соответствии с указанным выше.

Если анализируются пробы, не требующие предварительного разбавления, то $k_п = k_н = 1$ и вид формулы (7) соответственно упрощается.

ЛАБОРАТОРНЫЙ КРИСТАЛЛИЗАТОР-ХОЛОДИЛЬНИК НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ

Ю. П. Лебеденко, В. И. Панов

Описана лабораторная кристаллизационная установка непрерывного действия, созданная с целью изучения процессов, протекающих в промышленных кристаллизаторах.

Установка работает по принципу замкнутого цикла. Емкость кристаллизатора 760 *мл*. Емкость всей установки ~3 *л*. Приведено устройство, обеспечивающее представительный отбор суспензии из кристаллизатора, изложена методика испытаний установки.

С целью изучения процессов, протекающих в промышленных кристаллизаторах непрерывного действия, и получения данных для их расчета и проектирования была изготовлена лабораторная модель кристаллизатора-холодильника непрерывного действия.

Известно *, что переходные процессы в кристаллизаторах непрерывного действия имеют большую длительность. Поэтому для определения статических характеристик работы кристаллизатора необходимо обеспечить его длительную устойчивую работу. В лабораторных условиях выполнение этого требования можно добиться на установке, работающей в замкнутом цикле.

Кроме того, метод отбора суспензии из кристаллизатора должен гарантировать тождество гранулометрического состава и количества твердой фазы в отбираемой суспензии и в суспензии, находящейся в объеме кристаллизатора. При нарушении представительности отбора возможны существенные ошибки в оценке этих показателей и, что особенно важно, возникает не поддающееся учету отклонение реальной модели кристаллизатора от модели с представительным отбором. Эти два основных требования определили собой конструкцию кристаллизатора и схему всей установки.

Схема установки показана на рис. 1. Установка состоит из двух основных частей: кристаллизатора и насытительного контура.

Кристаллизатор (рис. 1) состоит из распределительной коробки *3*, циркуляционного насоса 2 и холодильников *1*.

Насытительная часть установки состоит из насоса *18*, теплообменников *12*, насытителя *14* и сосуда постоянного уровня *10*.

Все сосуды кристаллизатора и насытительной части установки имеют водяные рубашки для термостатирования.

* A. D. Randolph, M. A. Larson, A. I. Ch. E. Journal, 8, 639 (1962).

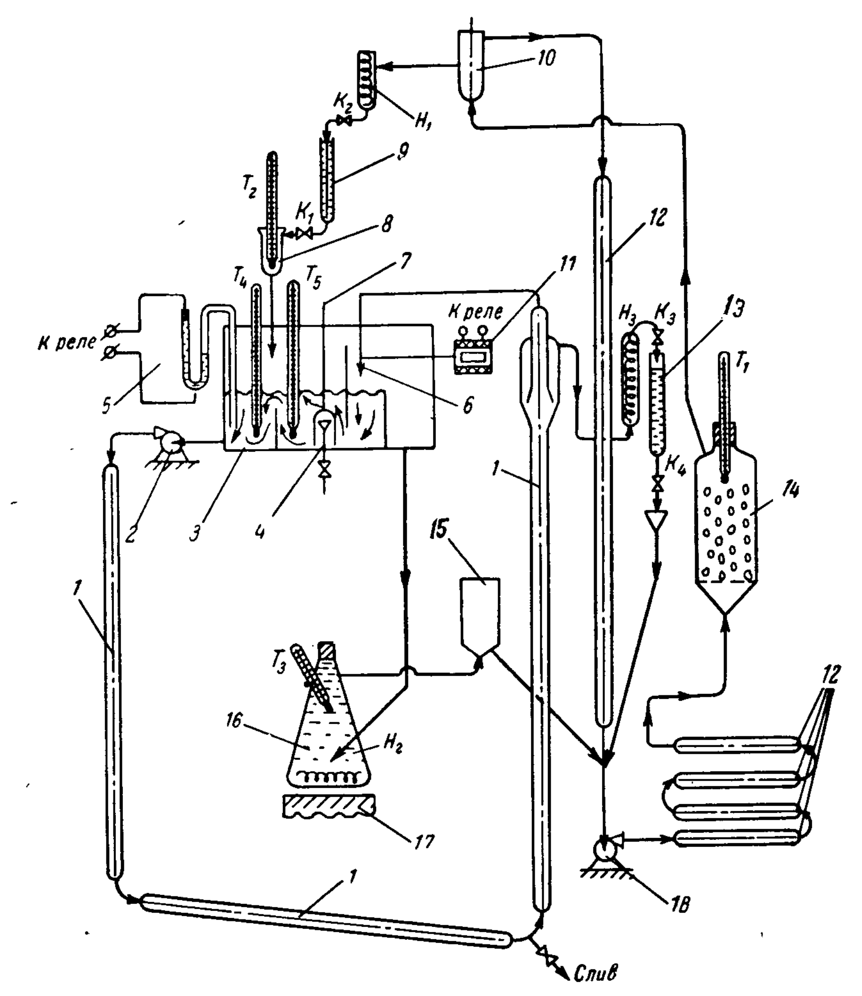


Рис. 1. Схема лабораторной кристаллизационной установки:

1 — холодильник; *2* — циркуляционный насос кристаллизатора; *3* — распределительная коробка; *4* — фильтр для отбора проб маточного раствора; *5* — датчик регулятора отбора продукционной суспензии; *6* — сопло; *7* — защитный колокол; *8* — промежуточная емкость для замера температуры раствора; *9* и *13* — индикаторы расхода; *10* — сосуд постоянного уровня; *11* — электромагнит; *12* — теплообменники; *14* — насытитель; *15* — переливной сосуд; *16* — растворитель; *17* — магнитная мешалка; *18* — насос контура насыщения.

Насыщенный раствор из сосуда *10* поступает в перегреватель H_1 и через капилляр K_2 попадает в индикатор расхода исходного раствора *9*.

На выходе из индикатора расхода *9* установлен второй капилляр K_1, который подобран так, что при непрерывной стабильной подаче раствора в индикаторе *9* устанавливается постоянный уровень жидкости.

В сосуде *8* установлен термометр T_2 для замера температуры исходного раствора. Из этого сосуда исходный раствор попадает в распределительную коробку *3*. Здесь исходный раствор смешивается с циркулирующей суспензией. Некоторое повышение температуры суспензии, обусловленное смешением ее с исходным раствором, снимается в дальнейшем при прохождении суспензии через холодильники *1*.

Представительный отбор суспензии из кристаллизатора осуществляется следующим образом.

В распределительную коробку опущена одним концом изогнутая трубка *5*. В левом колене этой трубки, частично заполненном электролитом (20% раствор KCl), установлены два электрода. Один электрод находится постоянно в электролите, а второй — на расстоянии 5÷6 *мм* над уровнем электролита на стороне, сообщенной с атмосферой. При повышении уровня суспензии в распределительной коробке за счет непрерывного поступления исходного раствора электролит замыкает концы электродов в трубке *5* и реле (на схеме не показано) включает электромагнит *11*. Сопло *6*, связанное тягой с сердечником электромагнита, смещается так, что весь поток циркулирующей суспензии направляется в крайний правый отсек распределительной коробки *3* и далее в растворитель *16*.

Уровень суспензии в распределительной коробке *3* в это время начинает быстро падать. Электроды в трубке *5* размыкаются и реле выключает электромагнит *11*.

В растворителе *16* суспензия подогревается нагревателем H_2 и перемешивается магнитной мешалкой *17*. Кристаллы растворяются в маточной части суспензии и раствор из верхней части растворителя *17* поступает через переливной сосуд *15* в насытительную часть установки. Кристаллизатор может работать с накоплением кристаллов в циркулирующей суспензии. В этом случае из кристаллизатора через подогреватель H_3 производится отбор маточной жидкости. Для измерения потока отбираемой маточной жидкости используется система из двух капилляров K_3, K_4 и индикатора расхода *13*.

Насытитель *14* наполняется крупными кристаллами исследуемой соли. При циркуляции раствора в насытительной части установки происходит корректировка его концентрации в соответствии с концентрацией насыщения при температуре, равной температуре в насытителе.

Емкость всей установки составляет около 3 *л*.

Конструкции циркуляционных насосов 2 и *18* показаны соответственно на рис. 2 и 3.

Все сосуды установки, кроме распределительной коробки, изготовлены из термостойкого стекла. Распределительная коробка изготовлена из органического стекла. Сосуды установки соединены между собой резиновыми трубками.

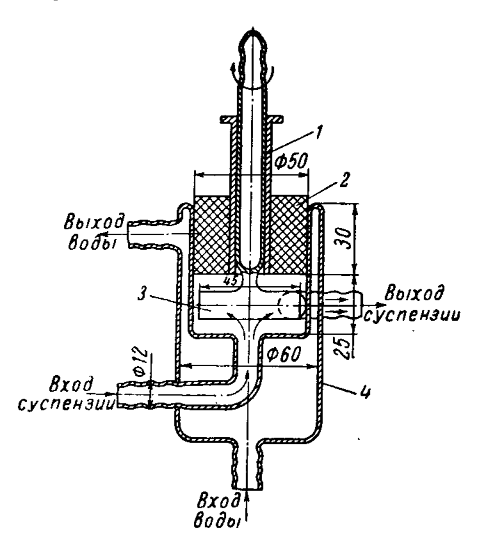


Рис. 2. Стеклянный циркуляционный насос кристаллизатора:

1 — шлиф; *2* — резина; *3* — лопасть; *4* — корпус.

Рис. 3. Стеклянный циркуляционный насос контура насыщения:

1 — стекло «Пирекс»; *2* — фторопласт; *3* — резина.

При работе установки для получения воспроизводимых результатов экспериментов необходимо строго контролировать следующие величины:

1) температуру раствора в насытительной части (термометр T_1);

2) степень перегрева исходного раствора (термометр T_2);

3) температуру суспензии в кристаллизаторе (термометры T_4 и T_5);

4) температуру в растворителе (термометр T_3);

5) расход исходного раствора (капилляры K_1 и K_2, индикатор расхода *9*);

6) расход маточного раствора (капилляры K_3 и K_4, индикатор расхода *13*);

7) производительность циркуляционного насоса кристаллизатора 2.

Производительность циркуляционного насоса кристаллизатора удобно контролировать по перепаду температур на термометрах T_4 и T_5.

Если допустить, что теплоемкости и удельные веса для исходного раствора и суспензии в кристаллизаторе равны, то производительность циркуляционного насоса кристаллизатора равна:

$$Q = q\frac{t_и - t_к}{t_н - t_к}$$

где q — расход исходного раствора, *мл/мин*;
$t_н$ — температура исходного раствора, °С (определяется термометром T_2);
$t_к$ — температура суспензии перед смешением с исходным раствором, °С (определяется термометром T_5);
$t_и$ — температура суспензии после смешения с исходным раствором, °С (определяется термометром T_4).

Производительность циркуляционного насоса кристаллизатора, показанного на рис. 2, составляла 6 *л/мин* (n=800 *об/мин*).

В связи с тем, что повышение температуры суспензии после смешения с исходным раствором обычно не велико (0,2÷0,3 *град*), температуру суспензии до и после смешения с исходным раствором следует определять с точностью 0,01 *град*, например, с помощью метастатических термометров.

Пробы кристаллов для гранулометрического анализа получаются фильтрованием нескольких порций суспензии, выходящей из кристаллизатора.

Пробы маточного раствора суспензии для определения его пересыщения отбираются через фильтр *4*, расположенный в средней части распределительной коробки *3*. Сверху фильтр во время опыта накрывается стеклянным колоколом *7* для предотвращения образования на нем кристаллической корки, затрудняющей отбор проб раствора.

Перед отбором проб колокол приподнимается над фильтром.

ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В КРИСТАЛЛИЗАТОРАХ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ С ПОЛНЫМ ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ СУСПЕНЗИИ

В. И. Панов, Ю. П. Лебедвнко

Приведен теоретический анализ взаимосвязи основных параметров, характеризующих процесс кристаллизации в кристаллизаторе непрерывного действия с полным перемешиванием.

Основными параметрами иваляются: а) среднее время пребывания суспензии в кристаллизаторе; б) содержание кристаллов в суспензии; в) температура суспензии в кристаллизаторе; г) интенсивность перемешивания суспензии в кристаллизаторе.

К определяемым параметрам относится гранулометрический состав продукта и величина пересыщения маточного раствора.

Теоретические зависимости сопоставлены с экспериментальными даниыми, полученными авторами.

Настоящее исследование проведено с целью определения взаимосвязи основных параметров, характеризующих процесс кристаллизации в кристаллизаторе непрерывного действия с полным перемешиванием суспензии. Определяющими параметрами являются: а) среднее время пребывания суспензии в кристаллизаторе; б) содержание кристаллов в суспензии; в) температура суспензии в кристаллизаторе; г) интенсивность перемешивания суспензии в кристаллизаторе. К определяемым параметрам относятся гранулометрический состав продукта и величина пересыщения маточного раствора суспензии. Обычно при аналитическом описании процесса кристаллизации принимают [1, 2], что скорость роста кристаллов и скорость образования зародышей кристаллов являются функциями величины пересыщения, которые с достаточной точностью могут быть аппроксимированы степенными функциями, т. е.

$$\frac{dr}{d\tau} = k_1 s^m \quad (1)$$

$$\frac{dn}{d\tau} = k_2 s^p \quad (2)$$

где r — характеристический размер кристалла, *м*;
$\frac{dr}{d\tau}$ — скорость роста кристалла, *м/сек*;
s — пересыщение маточного раствора, *кг соли/кг растворитель*;
$\frac{dn}{d\tau}$ — скорость образования зародышей, *шт/(м³·сек)*;
k_1, k_2, m, p — константы.

Двух этих зависимостей наряду с предпосылкой об идеальном перемешивании суспензии достаточно для аналитического определения взаимосвязей между параметрами работы кристаллизаторов рассматриваемого типа.

Функция плотности распределения числа кристаллов по размерам $f(r)$ определяется из условия баланса числа кристаллов в размерном интервале $r \div r+dr$.

Из зависимости (1) следует, что количество кристаллов, поступающих в единицу времени в рассматриваемую группу, равно:

$$\frac{dN_1}{d\tau} = N_{общ} f(r)\, k_1 s^m \quad (3)$$

где $N_{общ}$ — общее количество кристаллов в кристаллизаторе, шт.;
$f(r)$ — плотность распределения числа кристаллов по размерам, *шт/м*.

Аналогично, количество кристаллов, покидающих данную группу вследствие роста:

$$\frac{dN_2}{d\tau} = N_{общ}\,[f(r) + f(r)\,dr]\, k_1 s^m \quad (4)$$

Количество кристаллов, выводимых из рассматриваемой группы с продукционной суспензией при условии идеального перемешивания:

$$\frac{dN_3}{d\tau} = N_{\text{общ}} \frac{q}{V} f(r)\, dr = N_{\text{общ}} \frac{f(r)}{\bar{\tau}}\, dr \qquad (5)$$

где q — поток исходного раствора, поступающего в кристаллизатор, $м^3/сек$;
V — рабочая емкость кристаллизатора, $м^3$;
$\bar{\tau}$ — среднее время пребывания суспензии в кристаллизаторе, *сек*.

При установившемся режиме:

$$\frac{dN_1}{d\tau} = \frac{dN_2}{d\tau} + \frac{dN_3}{d\tau} \qquad (6)$$

Из уравнений (3) ÷ (6) и условия $\int\limits_0^\infty f(r)\, dr = 1$ следует:

$$f(r) = \frac{1}{k_1 s^m \bar{\tau}} \exp\left[-\frac{r}{k_1 s^m \bar{\tau}}\right] \qquad (7)$$

Аналогичное выражение для плотности распределения получено в работах [3, 4].

В качестве характеристики гранулометрии продукционных кристаллов удобно принять средневзвешенный размер $\bar{r}$; определяемый по результату ситового анализа:

$$\bar{r} = \frac{\sum\limits_1^n r_i g_i}{\sum\limits_1^n g_i}$$

где $\bar{r}$ — средневзвешенный размер кристаллов, *м*;
r_i — средний размер кристаллов i-фракции, *м*;
g_i — масса кристаллов i-фракции, *кг*;
n — число фракций.

В предельном случае, при бесконечно малой ширине фракций:

$$\bar{r} = \frac{\int\limits_0^\infty r^4 f(r)\, dr}{\int\limits_0^\infty r^3 f(r)\, dr} \qquad (8)$$

Для продукта, плотность распределения кристаллов которого по размерам описывается формулой (7), средневзвешенный размер равен:

$$\bar{r} = 4 k_1 s^m \bar{\tau} \qquad (9)$$

Введя безразмерный параметр $R = \frac{r}{\bar{r}}$, получим для функции плотности распределения (7) следующее выражение:

$$f(R) = 4 \exp(-4R) \qquad (10)$$

Из выражения (10) можно получить также безразмерную интегральную функцию распределения веса кристаллов по их размерам:

$$g_{0-R} = 1 - \left(\frac{32}{3} R^3 + 8R^2 + 4R + 1\right) \exp(-4R) \qquad (11)$$

Из выражений (10) и (11) следует, что продукт из кристаллизатора с идеальным перемешиванием суспензии должен иметь независимый от режима работы гранулометрический состав, если для его описания пользоваться безразмерной величиной R.

Из уравнения (2) следует, что скорость образования зародышей в объеме кристаллизатора равна:

$$N = V\left(1 - \frac{b}{\rho}\right) k_2 s^p \qquad (12)$$

где ρ — плотность кристаллической фазы, $кг/м^3$;
b — выход кристаллов из единицы объема исходного раствора, $кг/м^3$.

Масса кристаллов, образующихся и выводимых из кристаллизатора в установившемся режиме, равна:

$$M = bq = \varphi_1 \rho N \int\limits_0^\infty \frac{r^3}{k_1 s^m \bar{\tau}} \exp\left(-\frac{r}{k_1 s^m \bar{\tau}}\right) dr = 6\rho\varphi_1 N k_1^3 s^{3m} \bar{\tau}^3 \qquad (13)$$

где φ_1 — объемный коэффициент формы кристаллов.

Из уравнений (12) и (13) получаем зависимость величины пересыщения от среднего времени пребывания и выхода кристаллов:

$$s = \left(\frac{1}{6\varphi_1 k_1^3 k_2}\right)^{\frac{1}{3m_1+p}} \left(\frac{b}{\rho - b}\right)^{\frac{1}{3m_1+p}} \bar{\tau}^{\frac{-4}{3m_1+p}} \qquad (14)$$

Из выражений (9) и (14) получаем аналогичную зависимость для:

$$\bar{r} = 4\left[\frac{k_1^p}{(6k_2\varphi_1)^m}\right]^{\frac{1}{3m+p}} \qquad (15)$$

Уравнения (9), (11), (14) и (15) являются статическими характеристиками работы одноступенчатого кристаллизатора с идеальным перемешиванием, если справедливы предпосылки (1) и (2). Вводя дополнительные условия можно аналитическим путем получить статические характеристики и более сложных систем кристаллизаторов, например, многоступенчатых, с раздельным отбором маточного раствора и сгущенной суспензии и др. Однако до анализа более сложных случаев мы считали необходимым проверить соответствие реальной и расчетной моделей простейшего варианта процесса кристаллизации. С этой целью на лабораторной модели

кристаллизатора [5] были проведены три серии опытов по кристаллизации хлористого калия: при температурах в кристаллизаторе 15, 30 и 45° С.

В каждой серии опытов варьировались концентрация (температура насыщения) и расход исходного раствора. В табл. 1 приве-

Таблица 1

Результаты экспериментов по кристаллизации хлористого калия

№ опыта	Температура в кристаллизаторе, °K	Время задержки суспензии в кристаллизаторе, *сек*	Выход кристаллов из единицы объема исходного раствора, *кг/м³*	Расход исходного раствора, 10^{-8} *м³/сек*	Кратность смешения исходного раствора с суспензией	Средневзвешенный размер кристаллов, 10^{-4} *м*	Пересыщение, 10^{-3} *кг* KCl/*кг*H_2O
1	288	1280	13,6	58,3	114,0	2,76	1,47
2	288	1280	38,1	58,3	216,0	2,20	0,98
3	288	1280	60,7	58,3	159,0	1,86	0,90
4	288	473	12,7	158,3	42,0	1,82	1,84
5	288	473	40,0	158,3	59,0	1,40	1,54
6	288	473	62,0	158,3	40,0	1,26	1,31
7	288	187	14,9	400,0	15,5	1,06	2,20
8	288	187	38,1	400,0	18,5	0,90	1,78
9	288	187	61,4	400,0	22,3	0,94	1,55
10	303	1280	12,6	58,3	170,0	2,96	1,22
11	303	1280	24,1	58,3	121,0	2,80	0,85
12	303	1280	36,5	58,3	174,0	2,21	0,77
13	303	1280	71,2	58,3	227,0	2,10	0,54
14	303	473	15,0	158,3	47,0	2,12	1,69
15	303	473	23,6	158,3	54,0	1,97	1,53
16	303	473	36,5	158,3	54,0	1,76	1,06
17	303	473	69,6	158,3	88,0	1,71	0,95
18	303	187	11,2	400,0	25,7	1,53	2,18
19	303	187	23,0	400,0	18,9	1,36	1,66
20	303	187	34,9	400,0	21,8	1,16	1,46
21	303	187	66,2	400,0	24,7	1,10	1,29
22	318	1280	11,6	58,3	221,0	2,90	1,12
23	318	1280	34,9	58,3	197,0	2,73	0,62
24	318	1280	54,0	58,3	125,0	2,60	0,61
25	318	187	11,9	400,0	20,8	1,54	2,11
26	318	187	35,8	400,0	22,7	1,22	1,42
27	318	187	55,4	400,0	18,5	1,27	1,45

дены результаты эксперимента, усредненные по данным опытов № 3 и 4. Вероятная относительная ошибка среднего составляла: для пересыщения 4÷7%; для средневзвешенного размера кристаллов 5÷7%. На рис. 1 приведен график ожидаемой интегральной фтнкции распределения веса кристаллов по их размерам и соответствующие данные, рассчитанные по результатам ситового анализа кристаллов, полученных в опытах при 288° K. При расчете средневзвешенного размера кристаллов размер каждой фракции принимался равным половине среднеарифметического размеров ячеек соответствующих верхнего и нижнего сит.

Пересыщение маточного раствора суспензии, находящейся в кристаллизаторе, определялось по методике, предложенной авторами [6]. Ввиду высокой кратности циркуляции величина пересыщения раствора по контуру циркуляции изменялась незначительно. В опытах с наименьшей кратностью циркуляции различие между

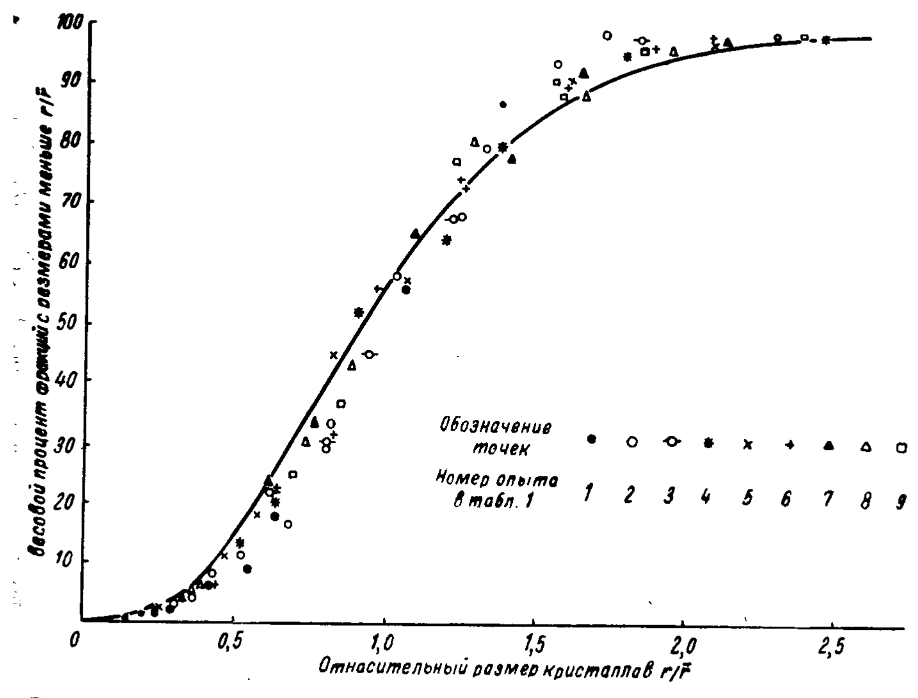


Рис. 1. Интегральная безразмерная функция распределения кристаллов по размерам по формуле (11).

начальным значением пересыщения (после ввода исходного раствора) и его конечным значением (перед вводом исходного раствора) составляло 6 отн. %. В табл. 1 приведены среднеарифметические значения начального и конечного пересыщений.

В соответствии с видом статических характеристик процесса кристаллизации (9), (14) и (15) полученные экспериментальные данные были обработаны по методу наименьших квадратов применительно к следующим зависимостям:

$$\bar{r} = a_1 \bar{\tau}^{b_1} \left(\frac{b}{\rho - b} \right)^{c_1} \exp \left(- \frac{A_1}{T} \right) \quad (16)$$

$$\bar{r} = a_2 \bar{\tau}^{b_2} s^{c_2} \exp \left(- \frac{A_2}{T} \right) \quad (17)$$

$$s = a_3 \bar{\tau}^{b_3} \left(\frac{b}{\rho - b} \right)^{c_3} \exp \left(- \frac{A_3}{T} \right) \quad (18)$$

Экспоненциальные члены введены в уравнения для учета влияния температуры на значения комплексов, включающих константы k_1 и k_2.

В результате обработки получены следующие экспериментальные статические характеристики работы кристаллизатора:

$$\bar{r} = 1{,}02 \cdot 10^{-4} \bar{\tau}^{0{,}39} \left(\frac{b}{\rho - b}\right)^{-0{,}17} \exp\left(-\frac{780}{T}\right) \quad (19)$$

$$\bar{r} = 3{,}83 \cdot 10^{-3} \bar{\tau}^{0{,}53} s^{0{,}44} \exp\left(-\frac{1030}{T}\right) \quad (20)$$

$$s = 9{,}55 \cdot 10^{-5} \bar{\tau}^{-0{,}34} \left(\frac{b}{\rho - b}\right)^{-0{,}33} \exp\left(\frac{990}{T}\right) \quad (21)$$

Величины остаточных дисперсий и стандартные ошибки коэффициентов указаны в табл. 2.

Таблица 2

Относительные остаточные дисперсии и стандартные ошибки коэффициентов статических характеристик (16)÷(16)

Вид статической характеристики	Остаточная дисперсия, %	Стандартные ошибки коэффициентов		
		δb	δc	δA
$\bar{r} = f\left(\bar{\tau};\ \frac{b}{\rho - b};\ T\right)$	8,1	0,02	0,02	125
$\bar{r} = f(\bar{\tau};\ s;\ T)$	9,3	0,03	0,07	170
$s = f\left(\bar{\tau};\ \frac{b}{\rho - b};\ T\right)$	11,4	0,02	0,03	180

При сравнении экспериментальных и расчетных статических характеристик выявляются следующие различия между ними: 1) средневзвешенный размер кристаллов продукта при постоянном пересыщении не возрастает пропорционально времени пребывания суспензии в кристаллизаторе; г) средневзвешенный размер кристаллов и величина пересыщения убывают по мере увеличения выхода кристаллов, а не возрастают, как ожидалось, согласно зависимостям (14) и (15). Кроме того, экспериментальные данные по распределению кристаллов по размерам имеют систематические отклонения от ожидавшегося распределения (рис. 1): содержание мелких фракций меньше, крупных — больше.

Для выяснения причин обнаружившихся несоответствий были определены скорости роста кристаллов хлористого калия, взвешенных в потоке пересыщенного раствора *. Схема лабораторной установки, на которой были выполнены определения, приведена на рис. 2. Принцип работы установки заключался в следующем.

Перед началом эксперимента установка заполнялась раствором, насыщенным при заданной температуре. Насосом 2 раствор прокачивался через теплообменники 1, где он охлаждался до заданной температуры, и поступал далее в насытитель 6, заполненный крупными кристаллами хлористого калия. Из насытителя через

* Эксперименты проведены Н. Д. Миткевич.

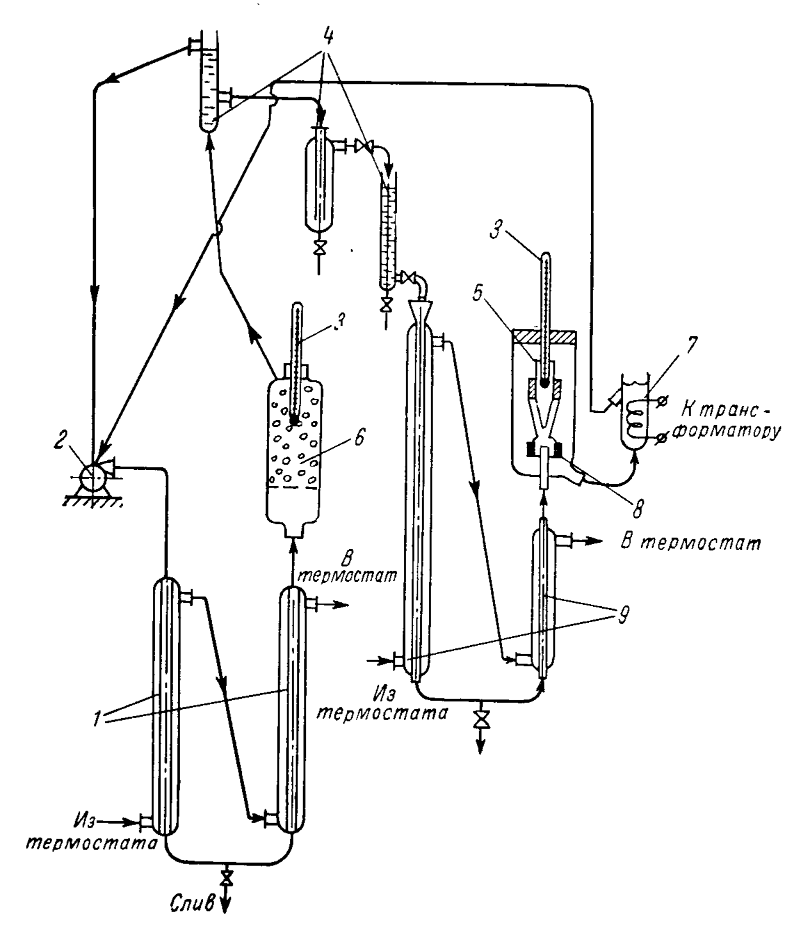


Рис. 2. Схема установки для определения скорости роста кристаллов, взвешенных в потоке пересыщенного раствора:

1 — теплообменники; 2 — насос; 3 — термометр; 4 — дозирующее устройство; 5 — кристаллорастититель; 6 — насытитель; 7 — перегреватель раствора; 8 — ртутный затвор; 9 — холодильники.

дозирующее устройство 4 насыщенный раствор поступал в холодильники 9.

Здесь насыщенный раствор достигал заданного переохлаждения и подавался в кристаллорастититель 5. Из кристаллорастителя раствор перетекал в перегреватель 7, где перегревался на 2÷3 *град* выше температуры насыщения для того, чтобы в нем могли

раствориться мелкие кристаллы в случае их образования в пересыщенном растворе.

Из перегревателя *7* раствор возвращался в циркуляционный насос *2*. Термостатирование установки осуществлялось двумя термостатами типа ТС-15 (на схеме не показаны).

Раствор хлористого калия готовился из соли квалификации ч. д. а. и дистиллированной воды. Концентрация раствора во всех опытах была близка к концентрации насыщения при 30° С (27,2 вес.%).

Рис. 3. Ячейка для выращивания кристаллов:

1 — конус; *2* — резновое кольцо; *3* — корпус ячейки; *4* — балластное кольцо; *5* — сетка.

Приготовленный раствор фильтровался в перегретом состоянии через стеклянный фильтр и выдерживался в этом состоянии некоторое время, после чего охлаждался до 31—32° С и заливался в установку.

Для стабилизации концентрации раствора, последний прокачивался через насытитель в течение 1 *ч* при постоянной температуре. Затем в кристаллораститель опускалась специальная ячейка (рис. 3), в которую забрасывалось определенное количество (1000 шт.) кристаллов KCl узкой фракции со средним размером 255 *мкм*, полученных в опытах по кристаллизации KCl в лабораторном кристаллизаторе-холодильнике непрерывного действия. По истечении заданного времени ячейка с кристаллами извлекалась из кристаллорастителя и кристаллы высушивались на фильтровальной бумаге.

Величина среднего размера кристаллов до и после приращения их размеров определялась путем взвешивания определенного количества кристаллов с последующим пересчетом среднего веса кристалла в объем. При этом считалось, что все кристаллы имеют форму куба. Результаты опытов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Скорость роста кристаллов хлористого калия, взвешенных в потоке пересыщенного раствора. Температура раствора 30° С

№ по пор.	Переохлаждение раствора, °К	Пересыщение раствора, $10^{-3}\frac{кг\ KCl}{кг\ H_2O}$	Скорость роста кристаллов, $10^{-8}\frac{м}{сек}$	№ по пор.	Переохлаждение раствора, °К	Пересыщение раствора, $10^{-3}\frac{кг\ KCl}{кг\ H_2O}$	Скорость роста кристаллов, $10^{-8}\frac{м}{сек}$
1	0,7	2,03	0,76±0,3	3	1,5	4,35	16,4±0,3
2	1,0	2,90	9,2 ±0,3	4	2,0	5,80	19,4±0,9

На рис. 4 приведены скорости роста кристаллов в условиях массовой кристаллизации, рассчитанных по данным табл. 1 в соответствии с формулой (9), и при росте монодисперсной фракции в потоке пересыщенного раствора. Сравнение этих данных показывает, что скорость роста кристаллов в первом случае значитель-

но больше, чем во втором; кроме того, в условиях массовой кристаллизации скорость роста возрастает при увеличении выхода кристаллов из единицы объема исходного раствора.

Возрастание скорости роста кристаллов в условиях массовой кристаллизации может быть только следствием действия некоторых специфических для данного случая факторов, отсутствующих при росте однородных по размеру кристаллов, взвешенных в потоке пересыщенного раствора.

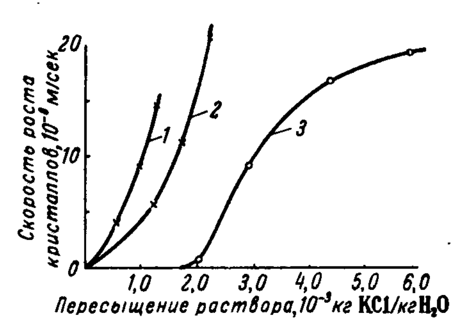


Рис. 4. Зависимость скорости роста кристаллов хлористого калия от величины пересыщения раствора при температуре 303° К:

1 — в кристаллизаторе-холодильнике непрерывного действия при выходе кристаллов $11{,}2 \div 12{,}6\ \frac{кг\ KCl}{м^3\ исходного\ раствора}$;
2 — то же, при выходе кристаллов $6{,}62 \div 7{,}12\ \frac{кг\ KCl}{м^3\ исходного\ раствора}$;
3 — при росте однородных по размеру кристаллов, взвешенных в потоке пересыщенного раствора.

К таким факторам относятся: 1) одновременное протекание процессов роста кристаллов и образования новых центров кристаллизации и, как следствие — полидисперсность кристаллов суспензии; 2) наличие в кристаллизаторе зон, в которых возможно образование более высоких локальных пересыщений, например, область смешения исходного раствора с циркулирующей суспензией и ламинарный подслой у охлаждаемых поверхностей кристаллизатора.

Действие первого фактора проявляется в значительном увеличении числа столкновений кристаллов, в связи с чем наблюдаемая скорость увеличения размеров кристаллов может быть как непосредственным следствием их срастания, так и следствием того, что образование нового слоя на кристаллах инициируется не только возникновением двумерных зародышей, но и контактом мелких кристаллов с гранью. Влиянием содержания твердой фазы на скорость увеличения размеров кристаллов может быть объяснено и отсутствие пропорциональности между временем пребывания суспензии в кристаллизаторе и средним размером кристаллов при постоянной величине пересыщения, поскольку постоянство пересыщения при увеличении длительности времени пребывания обусловлено уменьшением выхода продукта из единицы объема раствора.

Уменьшение среднего размера кристаллов и пересыщения раствора при возрастании выхода продукта из единицы объема раствора может быть следствием либо преимущественного образования новых центров кристаллизации в зонах повышенного пересыщения, либо стимулирования процесса образования новых центров поверхностью кристаллов в суспензии.

ВЫВОДЫ

1. Средневзвешенный размер кристаллов хлористого калия, получаемых в кристаллизаторе-холодильнике непрерывного действия с идеальным перемешиванием суспензии, возрастает при увеличении времени пребывания суспензии в аппарате и при возрастании пересыщения раствора и уменьшается при увеличении выхода кристаллов из единицы объема исходного раствора.

Пересыщение раствора в указанных условиях уменьшается при возрастании выхода кристаллов из единицы объема исходного раствора и при увеличении времени пребывания суспензии в аппарате.

2. Экспериментальные статические характеристики работы кристаллизатора отличаются от расчетных статических характеристик, полученных на основании предположения о том, что скорость роста кристаллов и скорость образования новых центров кристаллизации являются функциями величины пересыщения маточного раствора суспензии.

3. При равных величинах пересыщений скорость роста кристаллов в условиях массовой кристаллизации значительно больше скорости роста однородных по размеру кристаллов, взвешенных в потоке пересыщенного раствора, и зависит от величины выхода кристаллов из единицы объема исходного раствора.

4. Причиной указанных несоответствий является, предположительно, срастание кристаллов в условиях массовой кристаллизации, а также влияние локальных пересыщений или величины поверхности кристаллов в суспензии на скорость образования новых центров кристаллизации.

Литература

1. W. S. Seaman, A. J. Ch. E. Journal, 2, № 1, 107—119 (1956).
2. S. H. Bransom, Brit. Ch. Eng., 5, № 12, 838 (1960).
3. S. H. Bransom, W. S. Dunning, B. Millard, Disc. Faraday Soc., 5, 83 (1949).
4. A. D. Randolph, M. A. Larson, A. I. Ch. E. Journal, № 8, 639 (1962).
5. Ю. П. Лебеденко, В. И. Панов, настоящий сборник, стр. 36.
6. В. И. Панов, Ю. П. Лебеденко, настоящий сборник, стр. 33.

О ВЛИЯНИИ ПАВ НА КАЧЕСТВО КРИСТАЛЛОВ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ РАСТВОРОВ

В. И. Панов, А. Н. Новинов, В. А. Присяжнюн

Изучено влияние добавок ПАВ на качество кристаллов, получаемых при массовой кристаллизации. Обнаружено совершенно различное действие на качество кристаллов поверхностно-активных веществ с одним и тем же радикалом и отсутствие корреляции между свойствами ПАВ и кристаллизующегося вещества.

Присутствие в кристаллизующемся растворе поверхностно-активных веществ (ПАВ) может оказывать существенное влияние на результат процесса кристаллизации, как процесса гетерогенного. ПАВ, адсорбируясь на поверхности кристаллов, могут изменять скорости образования и роста кристаллов, как вследствие изменения поверхностной энергии на границе раздела фаз, так и вследствие торможения процесса массопередачи к поверхности кристалла, вызванного дополнительным сопротивлением адсорбционного слоя ПАВ. Избирательно адсорбируясь на гранях кристаллов с различными индексами, ПАВ вызывают изменение габитуса кристаллов.

Наконец, в реальных процессах кристаллизации ПАВ могут пассивировать активные инородные твердые примеси в растворе, которые в их отсутствие могли бы служить центрами кристаллизации.

Наибольшее число работ, в которых исследовалось влияние ПАВ на процесс кристаллизации, посвящено изучению лишь одного проявления их действия — изменение облика кристаллов в присутствии ПАВ [1].

Учитывая ограниченность сведений о влиянии добавок ПАВ на качество кристаллов, получаемых при массовой кристаллизации из водных растворов, нами проведены работы по выявлению новых случаев влияния ПАВ и поиски закономерностей этого влияния.

Для этой цели в качестве объектов исследования применялись следующие ПАВ *.

Мономерные: сульфонат, сульфанол, азолят ОКН, «осветленный контакт Петрова», «Прогресс», ДС-рас, Dupопоl WA, ОП-5, алкилоламид, октиловый спирт, гептиловый альдегид, жирная кислота C_9, олеиновая кислота, алкилдиметилбензиламмоний хлорид, арквад 2НТ, арквад 2S, Alkanol B, Aerosol OS, BTC, Avitex SF, Arlacel C, Span 40, БА-6, ПБ-5, УФ-8, БА-12.

Полимерные: поливиниловый спирт, полиглицеринфталевый эфир, мочевиноформальдегидная смола, полиоксиацетиленсорбитоллаурат, полиметакриловая кислота, желатина, поливиниламин, полиакриламид и его производные — полиметакрилгидразид, поливинилпиролидон, поливиниламинопропилкарбоновая кислота, аминопроизводное полиакриламида, сульфопроизводное полиакриламида, новолачная смола, смола ВРС, поливинилацетатпиридиний, плуроник Т-707, плуроник F-168, полифосфат натрия, гексаметафосфат натрия, триполифосфат натрия, Sterox CD, Renex 25.

Кристаллизуемые вещества подбирались таким образом, чтобы можно было проверить наличие взаимосвязей между степенью действия ПАВ и свойствами кристаллизуемых веществ. В качестве объекта исследования для кристаллизации принимались следующие вещества: хлористый аммоний, хлористый калий, фтористый калий, бромистый калий, иодистый калий, сернокислый калий,

* Рациональные названия торговых марок ПАВ даны в работах [2].

Таблица 1

Общая характеристика влияния ПАВ на качество продукта массовой кристаллизации

Кристаллизуемое вещество	ПАВ, влияющие на кристаллизацию данного вещества	
	положительно	отрицательно
Адипиновая кислота	Поливиниламинопропилкарбоновая кислота, новолачная смола	—
Бензойная кислота	—	Новолачная смола
Бикарбонат натрия	Поликриламид, поливиниламин, гексаметафосфат натрия, полифосфат натрия	Полиметакриловая кислота
Бромистый калий	—	Поливиниловый спирт, поливиниламин, ОП-5
Гексацианоферроат калия	Сульфопроизводное поликриламида, поливинилацетатпиридиний, полифосфат натрия	—
Иодистый калий	—	Поливиниловый спирт
Роданистый калий	Полиакриламид	—
Сернокислый аммоний	«Осветленный контакт Петрова», сульфонат, сульфанол, азолят, ОКН, Avitex SF, паста «Прогресс»	Поливиниламин, Dupоnol WA
Сернокислый калий	Поливиниламин, сульфопроизводная полиакриламида, полифосфат натрия, гексаметафосфат натрия, ДС-рас, азолят, паста «Прогресс», ОКН, сульфанол, арквад 2S арквад 2НТ	—
Сернокислый кальций	Полиакриламид, гидролизованный полиакриламид	Новолачная смола, Dupоnol WA
Углекислый калий	Полиакриламид, гексаметафосфат натрия	—
Углекислый кальций	Гидролизованный полиакриламид, гексаметафосфат натрия	—
Хлористый аммоний	Полиакриламид, поливиниламин, поливинилацетатпиридиний, сульфопроизводное полиакриламида, полифосфат натрия, гексаметафосфат натрия	ОП-5, гептиловый альдегид
Хлористый калий	Поливиниламинопропилкарбоновая кислота, поливиниламин, полиакриламид, гексаметафосфат натрия	Октиловый спирт, жирная кислота C_9; ОП-5

Продолжение

Кристаллизуемое вещество	ПАВ, влияющие на кристаллизацию данного вещества	
	положительно	отрицательно
Хлористый магний	—	Поливиниламин, полифосфат натрия
Хлорнокислый калий	Сульфопроизводное полиакриламида, поливиниламинопропилкарбоновая кислота, полиакриламид, аминопроизводное полиакриламида	Поливиниламин

Таблица 2

Сравнительная оценка влияния некоторых ПАВ на качество продукта массовой кристаллизации

Кристаллизуемое вещество	Реагентный режим кристаллизации	Средний размер кристаллов, *мкм*	Отношение Т : Ж в сгущенной суспензии
Бромистый калий	Без добавок ПАВ	280	1,81
	Поливиниловый спирт	120	1,07
	Поливиниламин	195	1,30
Иодистый калий	Без добавок ПАВ	400	1,75
	Поливиниловый спирт	100	1,05
Кислый углекислый натрий	Без добавок ПАВ	105	0,53
	Полиакриламид	180	0,77
	Поливиниламин	760	1,30
	Гексаметафосфат натрия	900	1,40
Сернокислый аммоний	Без добавок ПАВ	435	0,48
	Сульфанол	450	0,62
	Азолят	950	0,47
	Поливиниламин	60	—
Сернокислый калий	Без добавок ПАВ	210	2,32
	Гексаметафосфат натрия	580	3,78
	ОКН	365	3,30
	Сульфанол	375	3,31
	Азолят	370	3,40
	Арквад 2s	370	3,15
Хлористый аммоний	Без добавок ПАВ	355	0,18
	Полиакриламид	315	0,39
	Поливиниламин	310	0,38
	Гексаметафосфат натрия	450	0,30
Хлористый калий	Без добавок ПАВ	320	1,58
	Поливиниламинопропилкарбоновая кислота	350	1,95
Хлорнокислый калий	Без добавок ПАВ	140	1,15
	Сульфопроизводная полиакриламида	480	2,00
	Поливиниламинопропилкарбоновая кислота	235	1,95

азотнокислый калий, азотнокислый натрий, углекислый калий, хлорнокислый калий, гексацианоферроат калия, двухромовокислый калий, роданистый натрий, бикарбонат натрия, фтористый натрий, сернокислый аммоний, тетраборнокислый натрий, хлористый барий, хлористый магний, гидроокись бария, сернокислый

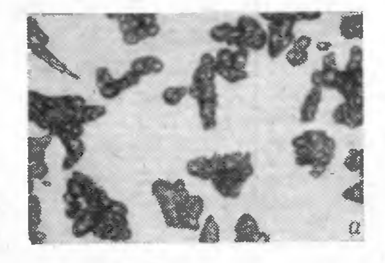
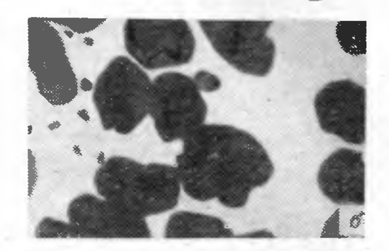
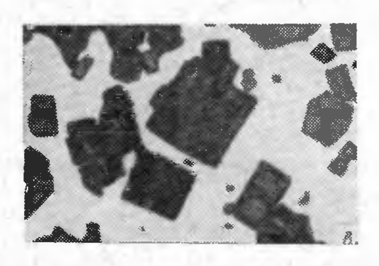
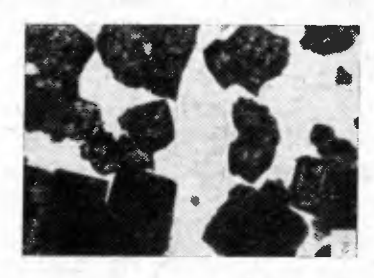





Рис. 1. Кристаллы хлористого аммония, полученные без добавок ПАВ (*а*), и при содержании в растворе 0,005 вес. % полиакриламида (*б*); поливиниламина (*в*); гексаметафосфата натрия (*г*).

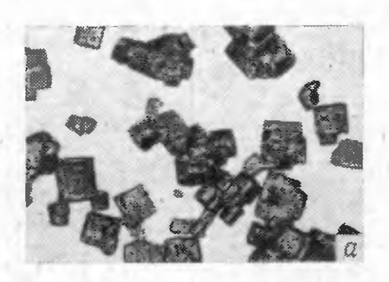
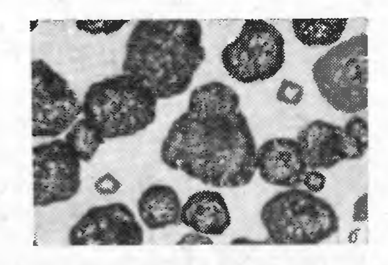



Рис. 2. Кристаллы хлористого калия, полученные без добавок ПАВ (*а*) и при содержании в растворе 0,005 вес. % поливиниламинопропилкарбоновой кислоты (*б*).

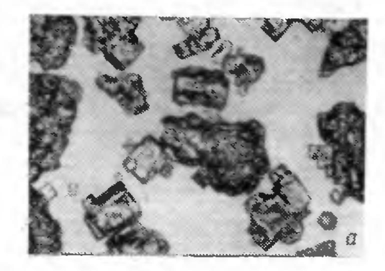
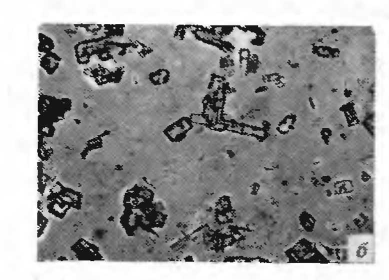
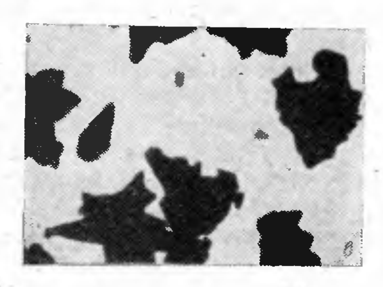
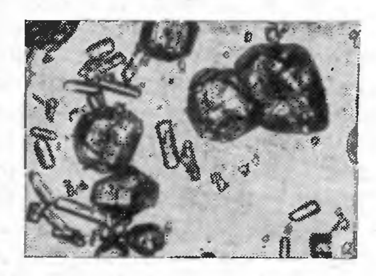




Рис. 3. Кристаллы бромистого калия, полученные без добавок ПАВ (*а*) и при содержании в растворе 0,005 вес. % поливинилового спирта (*б*); поливиниламина (*в*).



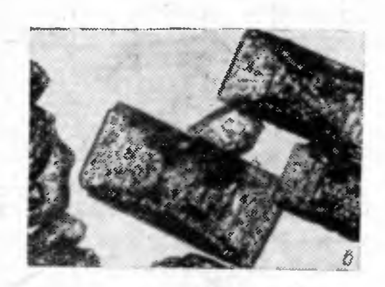



Рис. 4. Кристаллы сернокислого калия, полученные без добавок ПАВ (*а*) и при содержании в растворе 0,005 вес. % гексаметафосфата натрия (*б*); ОКН (*в*); сульфанола (*г*).

кальций, углекислый кальций, бензойная кислота, адипиновая кислота.

Влияние ПАВ изучалось при трех вариантах проведения процесса периодической кристаллизации. Вещества, имеющие значительную растворимость и температурную зависимость растворимости, кристаллизовались путем стабилизированного во времени охлаждения насыщенных растворов при непрерывном перемешивании.

Кристаллизация веществ, обладающих небольшой растворимостью и слабо выраженной зависимостью растворимости от температуры, осуществлялась путем проведения обменных реакций. Кристаллы кислого углекислого натрия получались путем карбонизации аммиачно-солевого раствора.

Оценка влияния ПАВ на качество кристаллов, получаемых в процессе кристаллизации, производилась по двум характеристикам образовавшихся кристаллов: величинам отношения Т : Ж в сгущенных суспензиях и микрозамерам линейных размеров кристаллов. Для выяснения влияния ПАВ на габитус получаемых кристаллов производилось также микрофотографирование их. Количество вводимых в раствор ПАВ во всех экспериментах было одинаково 0,005 вес. %.

Результаты проведенных экспериментов помещены в табл. 1 и 2.

В табл. 1 приводится перечень ПАВ, влияющих на качество полученных кристаллов.

Во втором столбце табл. 1 указаны ПАВ, в присутствии которых достигается увеличение линейных размеров кристаллов либо получение кристаллов более компактных по форме, с более резко выраженными гранями.

В третьем столбце табл. 1 указаны ПАВ, в присутствии которых линейные размеры кристаллов уменьшаются или происходит переход к дендритной форме роста.

В табл. 2 в виде примеров приведены некоторые из наиболее характерных случаев влияния ПАВ на средний размер и величину Т : Ж в сгущенной суспензии получаемых кристаллов.

На рис. 1—4 приведены микрофотоснимки кристаллов, полученных при различных реагентных режимах кристаллизации.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что ряд ПАВ оказывает существенное — как положительное, так и отрицательное — влияние на качество кристаллов, получаемых при массовой кристаллизации.

2. Значительное улучшение качества кристаллов наблюдается, за немногим исключением, лишь в присутствии водорастворимых полимеров, имеющих сильнополярные группы: $-C{\overset{\displaystyle /O}{\underset{\displaystyle \backslash NH_2}{}}}$; $-NH_2$; $-SO_3Na$ и другие, или ПАВ типа многозарядных ионов (гексаметафосфат натрия и др.).

3. Модифицирующим влиянием на кристаллы обладают и некоторые мономерные ПАВ, имеющие полярную группу, сходную с одним из ионов кристаллизируемого вещества. Примером таких ПАВ могут служить сульфоалкилы и сульфоарилы (ОКН, сульфонат, азолят и др.), действие которых проявляется при кристаллизации сернокислых солей калия и аммония.

4. Наблюдается совершенно различное действие на качество кристаллов ПАВ с одним и тем же активным радикалом.

Например, полиметакриловая кислота и поливиниламинопропилкарбоновая кислота, имеющие одинаковый активный радикал —COOH, на кристаллизацию изучаемых веществ оказывают совершенно различное действие. Полиметакриловая кислота способствует лишь ухудшению качества кристаллов кислого углекислого натрия, практически не влияя на кристаллизацию других солей, поливиниламинопропилкарбоновая кислота улучшает качество кристаллов хлористого калия, адипиновой кислоты.

5. Отсутствует зависимость степени влияния ПАВ от значений энергии кристаллической решетки кристаллизуемых веществ. Например, в ряду солей со значениями удельной энергии кристаллической решетки (10^9 *дж/м*^{3}): иодистый калий 11,56; азотнокислый калий 13,82; бромистый калий 14,45; хлористый калий 18,17; кислый углекислый натрий 19,05; хлористый аммоний 19,55; сернокислый аммоний 24,91; сернокислый калий 25,96; фтористый калий 33,79; углекислый калий 35,59; хлористый барий 36,72; фтористый натрий 58,66; сернокислый кальций 59,87 — полиакриламид способствует улучшению качества кристаллов только солей хлористого калия, кислого углекислого натрия, хлористого аммония, углекислого калия, сернокислого кальция.

6. Установленные факты, в первую очередь исключительность случаев специфического действия ПАВ и универсальность действия некоторых ПАВ, свидетельствуют об отсутствии, в общем случае, корреляции между свойствами ПАВ и кристаллизующегося вещества. Это позволяет предположить, что эффект действия ПАВ на качество продукта массовой кристаллизации обусловлен их влиянием на некоторые иные компоненты исследуемых систем, общие для большинства из них.

7. Для выяснения механизма действия ПАВ на результат процесса массовой кристаллизации необходимо изучить их влияние на отдельные стадии процесса: образование зародышей, в том числе при наличии твердой подкладки, и рост кристаллов, а также определить адсорбционные свойства веществ по отношению к ПАВ.

Литература

1. В. Д. Кузнецов, Кристаллы и кристаллизация, Гостехтеоретиздат, 1954; Г. Бакли, Рост кристаллов, ИЛ, 1954.
2. А. И. Семенов, К. К. Полякова, «Зарубежные промышленные полимерные материалы и компоненты», Изд. АН СССР, 1963; А. Шварц, Дж. Перри, Поверхностно-активные вещества, их химия и техническое применение, т. I, ИЛ, 1953; А. Шварц, Дж. Перри, Дж. Берг, Поверхностно-активные вещества и моющие средства, т. II, ИЛ, 1960.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ ПАВ В ПЕРИОДИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

В. И. Панов, А. Н. Новиков, В. А. Присяжнюк

Изучено влияние добавок ПАВ на качество и габитус кристаллов, полученных в периодическом процессе кристаллизации. Найдена симбатная зависимость содержания ПАВ в растворе и качества кристаллов в диапазоне концентраций 0,00÷0,01 вес. %.

Присутствие в растворе добавок некоторых ПАВ позволяет увеличить скорость охлаждения раствора без ухудшения качества кристаллов.

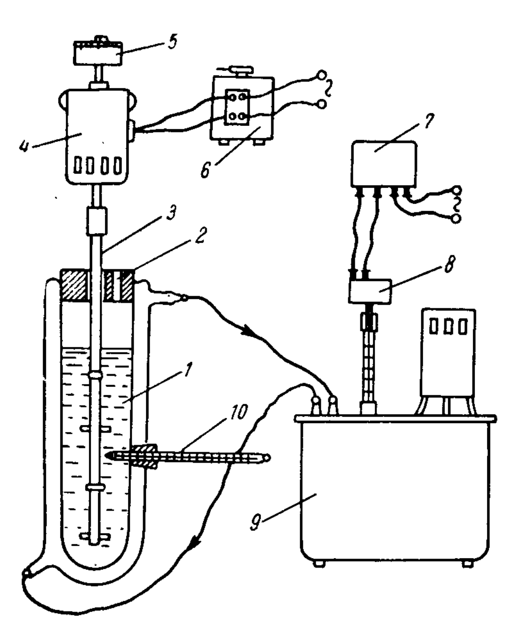


Рис. 1. Схема модели периодического кристаллизатора:

1 — термостатируемый сосуд; *2* — отверстие для ввода затравки; *3* — мешалка; *4* — электродвигатель; *5* — счетчик оборотов; *6* — трансформатор; *7* — реле времени; *8* — синхронный двигатель; *9* — термостат; *10* — термометр.

Для оценки возможности применения ПАВ с целью регулирования процессов периодической кристаллизации было проведено исследование кристаллизации хлористого аммония, хлористого калия в присутствии добавок ПАВ, значительно способствующих улучшению качества кристаллов этих солей.

В качестве добавок ПАВ — модификаторов кристаллизации хлористого аммония и хлористого калия — применялись: поливиниламин, полиакриламид и гексаметафосфат натрия.

Изучение процесса периодической кристаллизации этих солей проводилось на модели периодического кристаллизатора (рис. 1) по следующей методике: в сосуд *1* заливалось 100 *мл* раствора исследуемой соли, насыщенного при 50° С и нагретого до 70° С. Раствор перемешивался мешалкой *3*, при-

Таблица 1

Влияние содержания поливиниламина, полиакриламида, гексаметафосфата натрия в растворе на качество полученных кристаллов хлористого аммония

Добавляемое ПАВ	Содержание ПАВ в растворе, вес. %	Отношение Т : Ж в сгущенной суспензии	Средний размер кристаллов, *мкм*
Гексаметафосфат натрия	0,0000	0,18	350
	0,0005	0,19	230
	0,0010	0,240	350
	0,0025	0,275	440
	0,0050	0,380	885
	0,0100	0,18	350
Поливиниламин	0,0005	0,18	355
	0,0010	0,19	340
	0,0025	0,24	300
	0,0050	0,34	300
	0,0100	0,49	365
Полиакриламид	0,0005	0,17	350
	0,0010	0,25	330
	0,0025	0,27	260
	0,0050	0,38	320
	0,0100	0,49	310

Таблица 2

Влияние содержания поливиниламина, полиакриламида, гексаметафосфата натрия в растворе на качество полученных кристаллов хлористого калия

ПАВ	Содержание ПАВ в растворе, вес. %	Отношение Т : Ж в сгущенной суспензии	Средний размер кристаллов, *мкм*
Гексаметафосфат натрия	0,0000	1,58	320
	0,0005	1,64	330
	0,0010	1,83	355
	0,0025	1,92	365
	0,0050	2,10	365
	0,0100	1,57	320
Полиакриламид	0,0005	1,69	320
	0,0010	1,80	335
	0,0025	1,85	340
	0,0050	1,90	355
	0,0100	1,58	320
Поливиниламин	0,0005	1,60	330
	0,0010	1,64	335
	0,0025	1,73	345
	0,0050	1,78	350
	0,0100	1,82	365

водимой в движение мотором *4*. Заданный температурный режим охлаждения раствора поддерживался термостатом *9*, снабженным устройством, обеспечивающим охлаждение раствора по заданному

режиму. Температура суспензии в сосуде *1* замерялась термометром *10*. Охлаждение раствора от 70 до 50° С осуществлялось путем подачи воды из термостата, нагретой предварительно до 50° С. Начиная с температуры 50° С ход охлаждения раствора строго регулировался. Отклонение текущих значений температур от заданных составляло не более 0,02 *град/мин*. При охлаждении раствора до температуры 49,5° С в него через отверстие *2* вносилось 5—10 мелких кристаллов кристаллизируемого вещества. Затравка вводилась в раствор с целью фиксации во времени момента начала кристаллизации, что обеспечивало хорошую воспроизводимость результатов. Суспензия кристаллов охлаждалась до 30° С при постоянной скорости перемешивания, контролируемой при помощи счетчика оборотов *5* и регулируемой трансформатором *6*. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывались от раствора и просушивались. Оценка образовавшихся кристаллов производилась по микрозамерам их линейных размеров и определению Т : Ж в сгущенной суспензии.

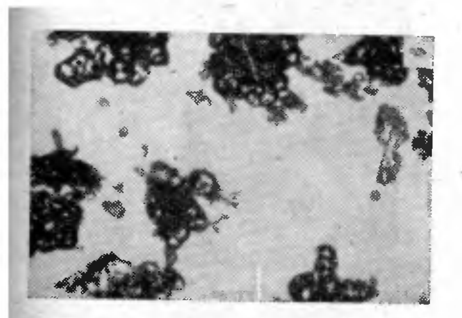
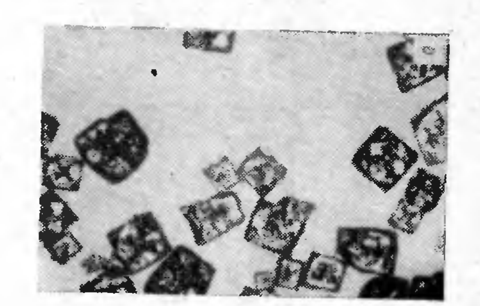
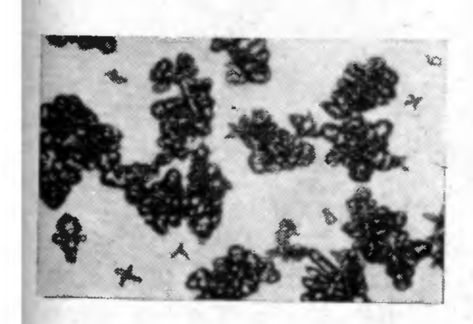
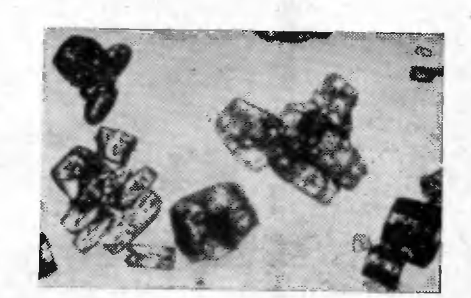
Вначале был проведен ряд экспериментов с целью выяснения влияния содержания ПАВ в растворе на качество получаемых кристаллов.

Скорость охлаждения кристаллизуемого раствора в этих опытах составляла 0,75 *град/мин*.

Таблица 3

Влияние скорости охлаждения на качество кристаллов хлористого аммония, получаемых при различном содержании ПАВ в растворе

Добавляемое ПАВ	Скорость охлаждения раствора, *град/мин*	Отношение Т : Ж в сгущенной суспензии	Средний размер кристаллов, *мкм*
Без добавок ПАВ	3,25	0,10	150
	2,65	0,11	180
	2,22	0,13	210
	1,50	0,13	320
	0,74	0,18	355
	0,19	0,19	440
Гексаметафосфат натрия 0,01 вес. %	8,35	0,100	140
	2,40	0,215	180
	1,95	0,235	640
	1,50	0,290	840
	0,74	0,385	820
Полиакриламид 0,01 вес. %	18,20	0,075	100
	9,55	0,105	100
	2,43	0,285	190
	1,53	0,360	210
	0,42	0,50	340
Поливиниламин 0,01 вес. %	6,35	0,11	210
	2,60	0,25	230
	2,10	0,27	250
	1,61	0,32	250
	0,74	0,50	360

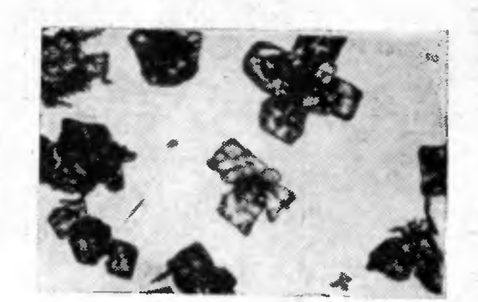


Рис. 2. Кристаллы хлористого аммония, полученные без добавок ПАВ (*а*) и в присутствии поливиниламина при содержании его в растворе (в вес. %): 0,0005 (*б*); 0,0010 (*в*); 0,0025 (*г*); 0,0050 (*д*); 0,0100 (*е*).

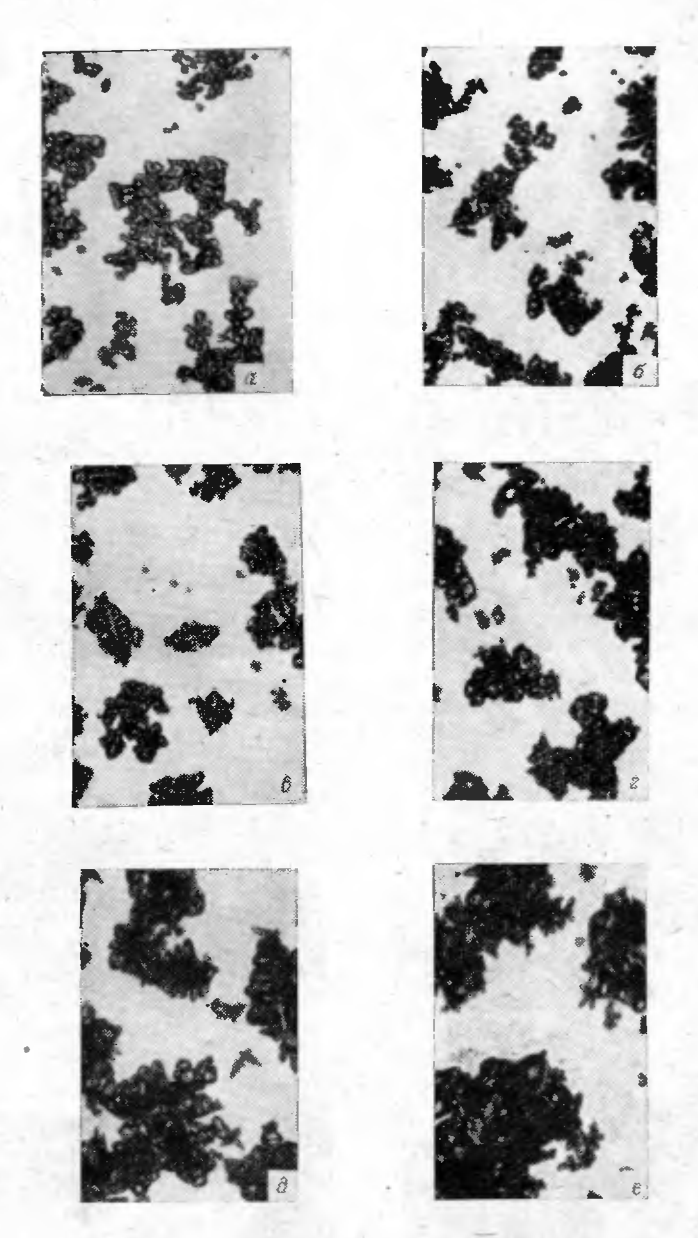


Рис. 3. Кристаллы хлористого аммония, полученные без добавок ПАВ при скорости охлаждения раствора (в *град/мин*): 3,25 (*а*); 2,65 (*б*); 2,22 (*в*); 1,50 (*г*); 0,74 (*д*); 0,19 (*е*).

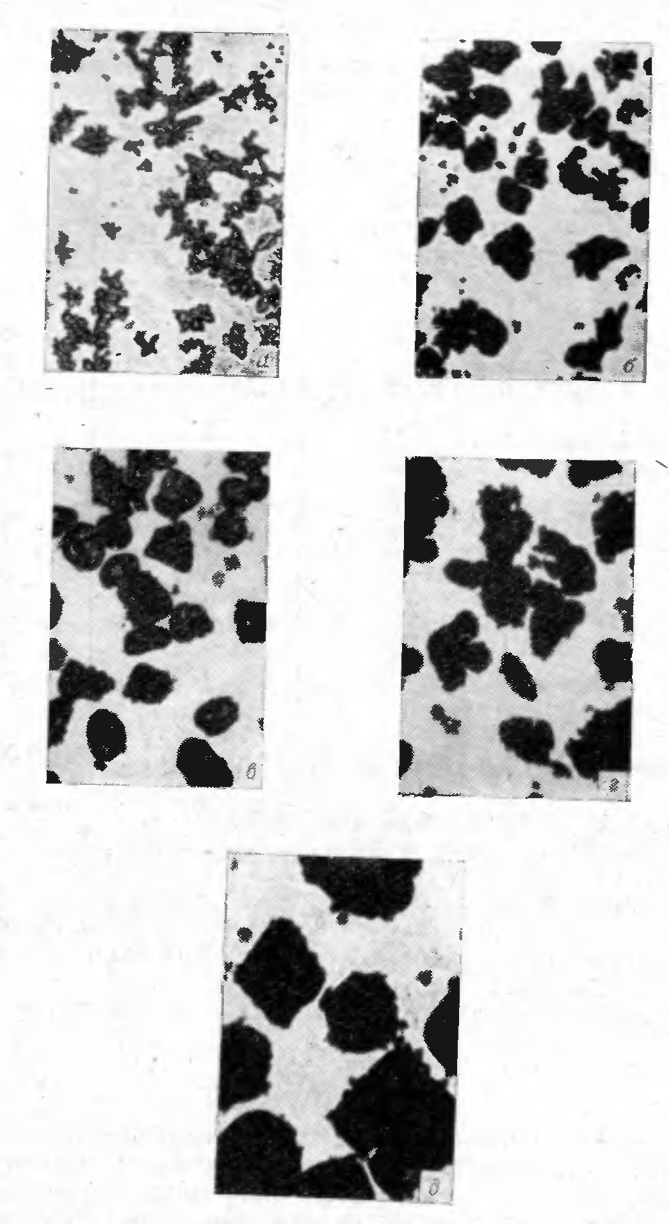


Рис. 4. Кристаллы хлористого аммония, полученные из раствора, содержащего 0,01 вес. % полиакриламида, при скорости охлаждения раствора (в *град/мин*): 18,2 (*а*); 9,55 (*б*); 2,43 (*в*); 1,53 (*г*); 0,42 (*д*).

Таблица 4

Влияние скорости охлаждения на качество кристаллов хлористого калия, получаемых при различном содержании ПАВ в растворе

Добавляемое ПАВ	Скорость охлаждения раствора, *град мин*	Отношение Т:Ж в сгущенной суспензии	Средний размер кристаллов, *мкм*
Без добавок ПАВ	7,50	1,15	230
	2,38	1,41	255
	1,66	1,52	280
	0,73	1,56	310
Гексаметафосфат натрия 0,01 вес. %	3,19	1,39	245
	2,37	1,94	250
	2,15	2,00	265
	1,61	2,09	265
	0,73	2,20	375
Полиакриламид 0,01 вес. %	7,00	1,40	240
	2,69	1,70	285
	2,10	1,79	315
	1,66	1,80	340
	0,75	1,90	360
Поливиниламин 0,01 вес. %	7,01	1,34	225
	2,75	1,66	305
	2,19	1,67	320
	1,60	1,75	325
	0,74	1,84	360

Содержание ПАВ в растворе изменялось в пределах 0,000--0,01 вес. %.

Полученные результаты приведены в табл. 1, 2 и рис. 2.

В последующих экспериментах выяснилась возможность интенсификации процессов кристаллизации, в данном случае — возможность увеличения скорости охлаждения без ухудшения качества получаемых кристаллов. Такие эксперименты были проведены с хлористым аммонием и хлористым калием при содержании ПАВ в растворе 0,01 вес.%.

Результаты экспериментов даны в табл. 3, 4 и на рис. 3, 4.

ВЫВОДЫ

1. Влияние поливиниламина, полиакриламида, гексаметафосфата натрия на качество кристаллов хлористого аммония проявляется в повышении компактности получаемых кристаллов, что обусловлено переходом от дендритов к кристаллам с выраженными гранями. В присутствии гексаметафосфата натрия (0,005—0,01 вес.%) и поливиниламина (0,01 вес. %) возрастает также размер кристаллов.

2. Размер кристаллов хлористого калия, полученных из растворов, содержащих поливиниламин, полиакриламид, гексаметафосфат натрия, увеличивается. В присутствии гексаметафосфата натрия на кристаллах появляются грани октаэдра.

3. В пределах изученных концентраций ПАВ (0—0,01 вес.%) почти во всех случаях наблюдается симбатная зависимость содержания ПАВ в растворе и качества кристаллов.

4. Присутствие в растворе добавок поливиниламина, полиакриламида, гексаметафосфата натрия в количестве 0,01 вес.% позволяет почти в 3 раза увеличить скорость охлаждения раствора при кристаллизации хлористого аммония и хлористого калия без ухудшения качества кристаллов.

МЕТОДИКА ОЦЕНКИ УСТОЙЧИВОСТИ ПЕРЕСЫЩЕННЫХ РАСТВОРОВ

В. И. Панов, А. Н. Новиков

Описана методика определения устойчивости пересыщенных растворов солей, разработанная авторами, позволяющая получить полную характеристику возможности образования новых центров кристаллизации и оценить порог спонтанной кристаллизации.

Изучено влияние температуры перегрева насыщенного раствора, длительности перегрева, степени очистки раствора на устойчивость пересыщенных растворов.

Для выяснения механизма влияния ПАВ на кристаллизацию из растворов необходимы данные о влиянии ПАВ на основные стадии процесса кристаллизации: зародышеобразование из гомогенных сред, возникновение новых зародышей в растворах, содержащих твердую фазу, и рост кристаллов.

Первым этапом изучения влияния ПАВ на отдельные стадии процесса кристаллизации и является изложенное в этой статье исследование влияния ПАВ на процесс зародышеобразования из растворов, не содержащих кристаллической подкладки. Для этого была разработана специальная методика эксперимента, обладающая рядом существенных преимуществ по сравнению с использовавшимися ранее [1], к числу таких преимуществ относятся следующие:

1) возможность изучить зародышеобразование в системах, характеризующихся малой устойчивостью пересыщенных растворов (к ним относятся многие растворы солей);

2) быстрота и относительная простота эксперимента;

3) статистический характер данных эксперимента, получаемых в результате наблюдений за многими изолированными кристаллизующимися системами, находящимися в одинаковых условиях.

Суть применявшейся методики состоит в следующем. Раствор исследуемого вещества, насыщенный при определенной температуре (50° С), в небольшом количестве (3 капли) прогревался под слоем вазелинового масла (3 *мл*) в течение 1 *ч* при 90,0±0,1° С в термостате (рис. 1).

После часового прогрева исследуемый раствор и покрывающее его вазелиновое масло встряхивали до получения эмульсии. Вазелиновое масло в качестве дисперсионной среды выбрали не случайно. Вазелиновое масло — это смесь предельных углеводородов, совершенно не растворимых в воде и в водных растворах; молекулы его неполярны и, следовательно, должно отсутствовать влияние последних на процессы кристаллизации. Кроме того, оно обладает достаточно высокой температурой кипения, прозрачно, умеренно вязко при температурах приготовления эмульсии.

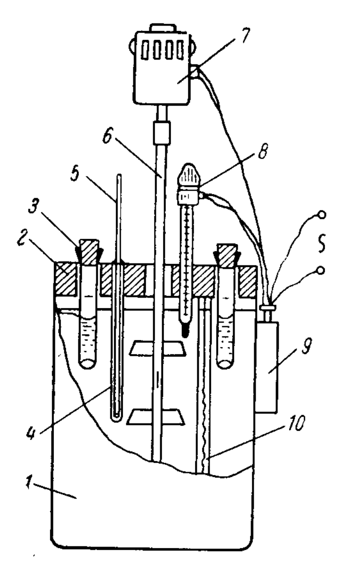


Рис. 1. Термостат для предварительного прогрева исследуемого раствора:

1 — стеклянный сосуд; *2* — пробка; *3* — пробирка с исследуемым раствором; *4* — трубка для нагревания пробоотборника; *5* — пробоотборник; *6* — мешалка; *7* — электродвигатель; *8* — контактный термометр; *9* — реле; *10* — нагреватель.

Затем часть полученной эмульсии раствора в масле предварительно нагретым пробоотборником *5*, представляющим обычную тонкую стеклянную трубку, переносилась в одно из отделений кюветы *1* (рис. 2), помещенной в обогревательный сосуд. Температуру в обогревательном сосуде поддерживали в пределах 90,0±0,5° С.

Включение в методику операции выдерживания эмульсии в обогревательном сосуде вызывалось необходимостью как избежать преждевременного охлаждения эмульсии, так и выровнять температуру во всех восьми отделениях кюветы, поочередно заполняемых эмульсией. После заполнеиия последнего отделения кювету выдерживали в обогревательном сосуде еще 3 *мин* и затем быстро переносили ее в термостатируемый прозрачный сосуд *9* (рис. 3), установленный на предметном столике микроскопа. Применение такой системы термостатирования вызывалось необходимостью быстрого изменения температуры в системе, что невозможно при использовании стандартных термостатов. В момент переноски кюветы в сосуд *9* температура в нем поддерживалась равной 50,5±0,2° С. После 5-минутной выдержки в сосуде *9*, термостатирующая система быстро охлаждалась до необходимой температуры с помощью охлаждающей жидкости, подаваемой в холодильник *3*. Так, охлаждение до температуры 45° С внутреннего пространства сосуда *9* происходило за 3,5 *мин*, до 40° С — за 4,5—5 *мин* и т. д.

С момента стабилизации заданной температуры после охлаждения начиналось наблюдение за состоянием эмульсии для определения изменения количества полностью закристаллизовавшихся капель эмульсии из общего числа просмотренных капель. Практически это осуществлялось так: совершенно произвольно из имеющихся 1000—1500 капель раствора в эмульсии в каждом отделении кюветы просматривалось несколько групп, состоящих примерно из 25 капель; при этом отмечалось общее число просмотренных капель и количество закристаллизовавшихся капель. Обычно просматривалось не менее 100 капель.

Возможная ошибка метода была проверена путем определения процента закристаллизовавшихся капель в восьми комплексах,

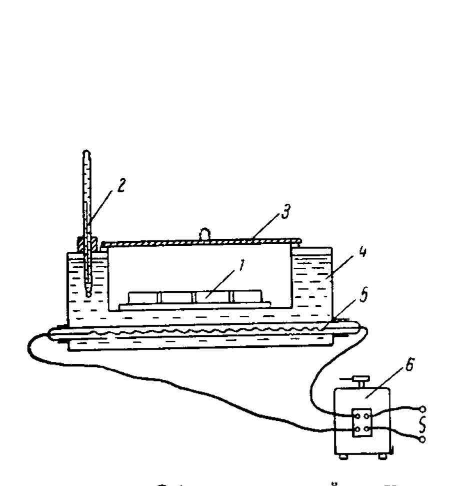


Рис. 2. Обогревательный сосуд:

1 — кювета; *2* — термометр; *3* — крышка; *4* — корпус обогревательного сосуда; *5* — нагреватель; *6* — автотрансформатор.

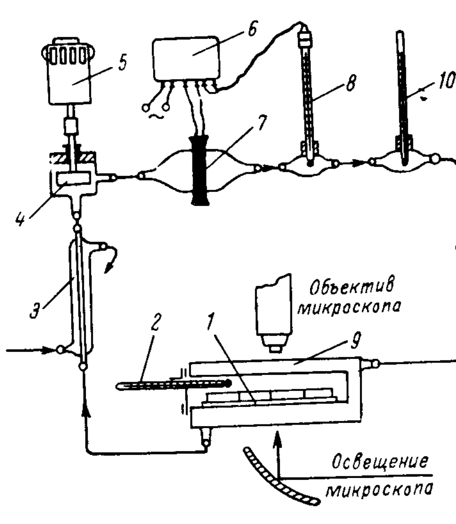


Рис. 3. Схема термостатирования кюветы:

1 — кювета; *2* и *10* — термометры; *3* — холодильник; *4* — насос; *5* — электромотор; *6* — реле; *7* — нагреватель; *8* — контактный термометр; *9* — термостатируемый прозрачный сосуд.

состоящих из 100 капель каждый и относящихся к одной и той же эмульсии. Вероятная ошибка отдельного определения составила 2%. Время, необходимое для просмотра 100 капель, составляло 1—2 *мин*. Результат просмотра капель относился ко времени середины периода просмотра.

Исследование устойчивости пересыщенных растворов начинали с раствора хлористого аммония. В процессе отработки описанной методики установили, что для получения воспроизводимых результатов необходимо строгое постоянство условий опыта: использование во всех экспериментах раствора одного приготовления, стабильность температурного режима на всех стадиях опыта, приблизительное постоянство дисперсности капель эмульсии (40—100 *мкм*) и т. д. Степень воспроизводимости результатов, получившихся при выполнении указанных условий, дана на рис. 4.

Исследованию влияния ПАВ на устойчивость пересыщенных растворов солей предшествовала серия экспериментов, целью которых было определение влияния условий подготовки раствора и проведения опыта на устойчивость пересыщенных растворов солей.

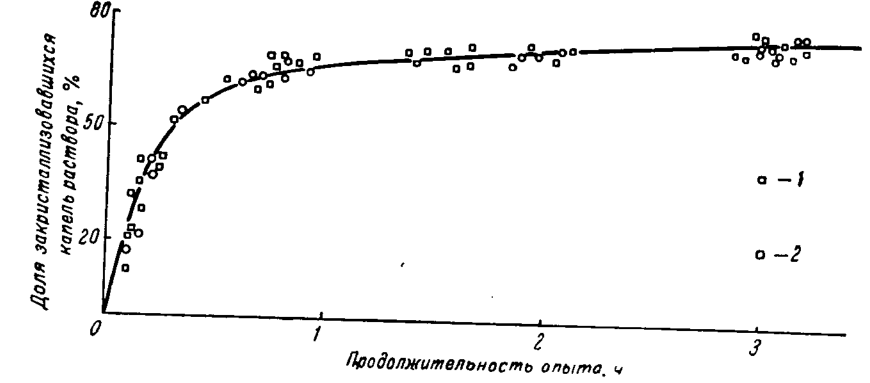


Рис. 4. Кинетика закристаллизовывания капель пересыщенного раствора хлористого аммонии. Температура насыщения 50° С, переохлаждении 5° С:

1 — I серия опытов; *2* — II серия опытов.

В первой группе экспериментов, результаты которых приведены на рис. 5, варьировались длительность предварительного прогрева

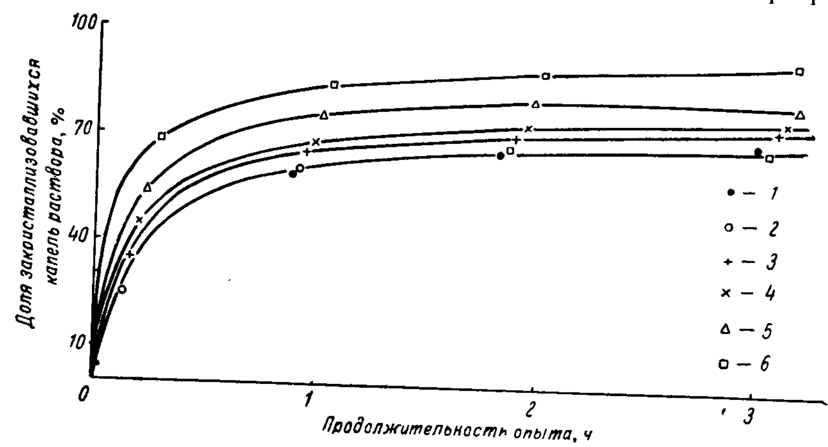


Рис. 5. Влияние продолжительности (в *мин*) предварительного прогрева раствора при 90° С на кинетику закристаллизовывания капель раствора хлористого аммоиия:

1 — 120; *2* — 90; *3* — 60; *4* — 30; *5* — 15; *6* — 5.

раствора, насыщенного при 50° С. Растворы прогревались при 90° С в течение различного времени. Переохлаждение раствора было равно 5° С.

Во второй группе опытов (рис. 6) изменялась температура предварительного прогрева раствора. Раствор насыщался при 50° С; переохлаждение составляло 5 *град*.

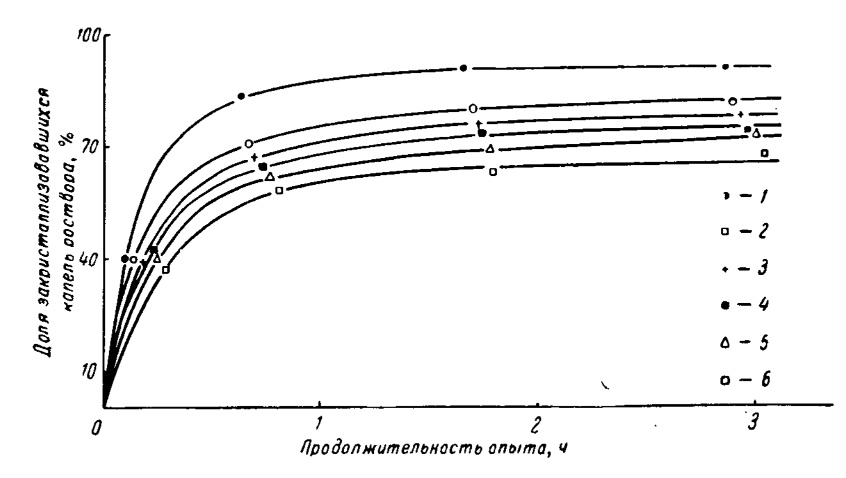


Рис. 6. Влияние температуры (в °С) предварительного прогрева раствора хлористого аммония на кинетику закристаллизовывания капель раствора. Продолжительность прогрева 60 *мин*:

1 — 72; *2* — 83; *3* — 88; *4* — 90; *5* — 95; *6* — 98.

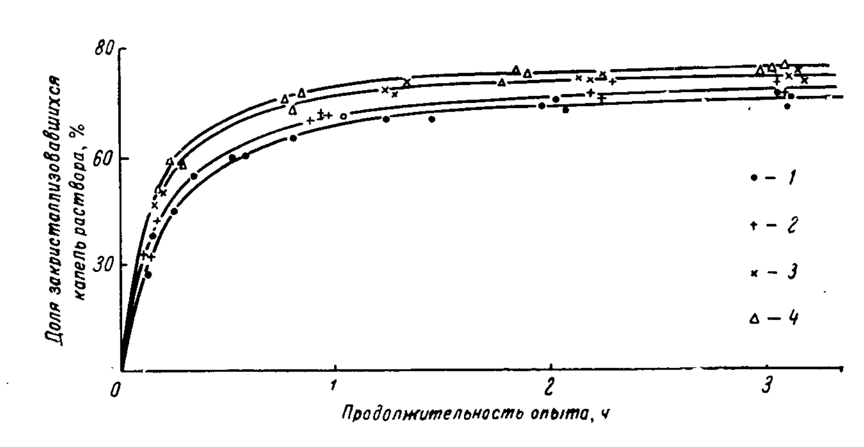


Рис. 7. Кинетика закристаллизовываиия капель раствора хлористого аммония при переохлаждении (в °С). Температура насыщения раствора 50° С:

1 — 45; *2* — 30; *3* — 15; *4* — 10.

Третья группа экспериментов была поставлена для выяснения влияния величины переохлаждения на устойчивость пересыщенного раствора. В части этих экспериментов определялась кинетика закристаллизовывания капель пересыщенного раствора при

различном переохлаждении (рис. 7). Исходный раствор был насыщен при 50° С и предварительно прогрет при 90° С в течение 60 *мин.* Для оценки влияния более глубокого переохлаждения

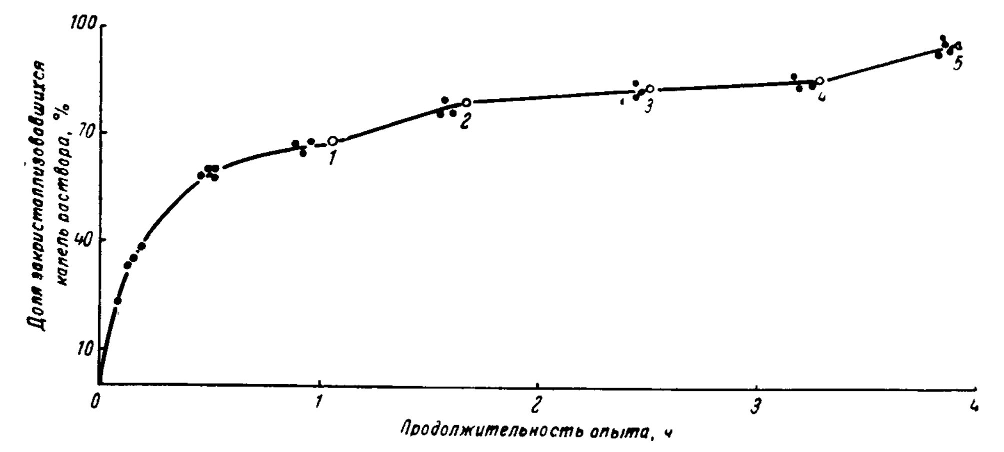


Рис. 8. Кинетика закристаллизовывания капель раствора хлористого аммония при ступенчатом повышении переохлаждения. Температура насыщения раствора 50° С:

0—1 — 5° С; *1—2*—50° С; *2—3* — 60° С; *3—4* — 65° С; *4—5* — 110° С.

пришлось несколько изменить методику проведения опыта. Наблюдение за ходом процесса закристаллизовывания непосредственно на столике микроскопа проводилось только при охлаждении до

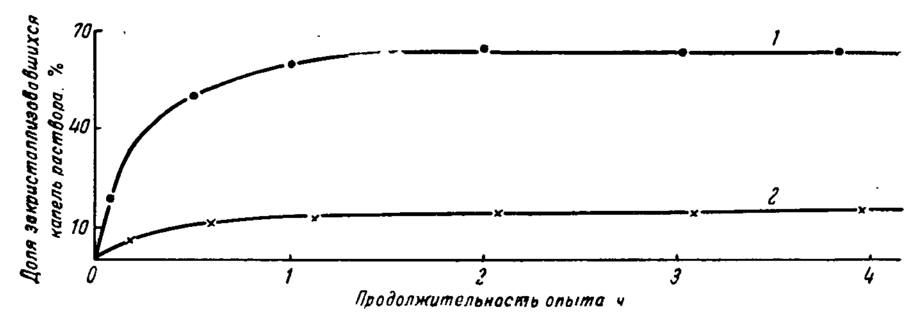


Рис. 9. Влияние очистки раствора на кинетику закристаллизовывания капель раствора хлористого аммония. Температура насыщения раствора 50° С; переохлаждение 5° С:

1 — без очистки; *2* — очищенный.

15° С; дальнейшее охлаждение кюветы с пробами производилось охлаждающими смесями и твердой CO_2 в отдельном стакане. После выдерживания кюветы в охлаждающей смеси в течение определенного времени (1 *ч*) ее переносили на столик микроскопа и подсчитывалось количество закристаллизовавшихся капель. Затем кювету снова помещали в сосуд с охлаждающей смесью и охлаждали до более низкой температуры и т. д. Результаты этого опыта приведены на рис. 8.

В пятой группе опытов выяснилось влияние твердых примесей на устойчивость пересыщенных растворов. Для этого растворы предварительно очищали в течение 1 *ч* на ультрацентрифуге

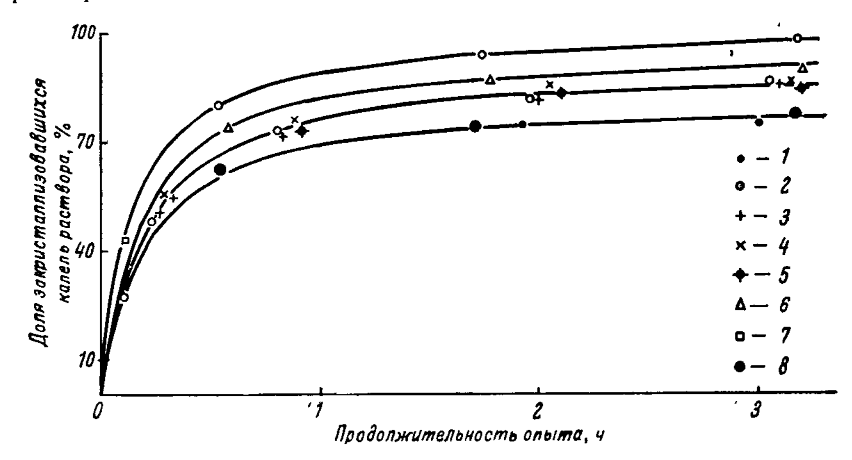


Рис. 10. Кинетика закристаллизовывания капель раствора хлористого аммония при введении различных твердых примесей в количестве 0,01 вес. %. Температура насыщения раствора 50° С; переохлаждение 5° С:

1 — без примеси; *2* — SiO_2; *3* — Al_2O_3; *4* — Fe_2O_3; *5* — C; *6* — $CaSO_4$; *7* — $BaSO_4$; *8* — AgCl.

(n=9000 *об/мин*, l=50 *мм*) с последующим отбором для исследования только верхней части отцентрифугированного раствора. Были проведены также опыты, в которых растворы, приготовленные обычным способом, загрязнялись специально вносимыми тонкодисперсными твердыми примесями.

Результаты этих экспериментов приведены на рис. 9, 10.

ВЫВОДЫ

1. Разработанная методика определения устойчивости пересыщенных растворов позволяет получить более полную характеристику возможности образования новых центров в пересыщенных растворах, чем применявшиеся ранее методики [1].

2. Дробление исследуемой системы на большое число изолированных объектов позволяет оценить степень загрязнения раствора посторонними твердыми примесями, которые проявляются как центры кристаллизации. По-видимому ввиду большого количества диспергированных капель среди них, даже при использовании растворов без специальной тонкой очистки, имеется определенное

число капель, не содержащих инородных твердых примесей. Поэтому возможно применение разработанной методики для оценки так называемого «предельного» пересыщения растворов — порога спонтанной кристаллизации.

3. Характер влияния на устойчивость пересыщенных растворов таких факторов, как температура перегрева насыщенного раствора, длительность перегрева, степень очистки раствора, определенный с помощью разработанной методики таков же, как и установленный в других аналогичных исследованиях [2].

4. Ни в одном из опытов, проведенных с растворами хлористого аммония, даже в условиях глубокого переохлаждения не наблюдалось полное закристаллизовывание всех капель исследуемой эмульсии. Растворы хлористого аммония, не содержащие примесей, устойчивы при значительно больших величинах переохлаждения, чем указываемые в других исследованиях [3].

Литература

1. А. В. Шлыков, С. В. Горбачев, ЖФХ, **29**, 607 (1955); М. В. Товбин, С. Л. Краснова, ЖФХ, **23**, 863 (1949).
2. А. В. Шлыков, С. В. Горбачев, ЖФХ, **29**, 797 (1955); R. Gopal, J. Ind. Chem. Soc., **24**, 279 (1947).
3. R. Gopal, Z. anorg. Chem., **46**, 278 (1955); B. S. Srikantan, J. Ind. Chem. Soc., **27**, 627 (1950); R. Hirako, Sci. Repts. Tohoku Univ., **38**, 97 (1954).

УСТОЙЧИВОСТЬ ПЕРЕСЫЩЕННЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПАВ

В. И. Панов, А. Н. Новиков, В. А. Присяжнюк

Изучена устойчивость пересыщенных растворов солей, содержащих добавки ПАВ. Экспериментально определено повышение устойчивости пересыщенных растворов хлористого аммония, хлористого калия, бромистого калия и др. в присутствии поливиниламина, полиакриламида, гексаметафосфата натрия и др.

Для большинства исследованных ПАВ найдена предельная концентрация содержания их в кристаллизуемом растворе, свыше которой не происходит дальнейшего увеличения устойчивости пересыщенных растворов.

По экспериментальным данным рассчитаны коэффициенты, характеризующие загрязнение раствора активными примесями, и частота образования кристаллических зародышей в пересыщенных растворах, содержащих добавки ПАВ.

Оценке влияния ПАВ на устойчивость пересыщенных растворов посвящено ограниченное число работ. Согласно исследованиям Пактера [1], индукционный период при осаждении нерастворимых солей в присутствии ПАВ увеличивается. В работе Товбина и Красновой [2] установлено, что с ростом концентрации ПАВ величина относительного пересыщения проходит через максимум. Концентрация ПАВ, отвечающая максимальной стабильности раствора, уменьшается по мере увеличения молекулярного веса спиртов. По

данным Гопала и Растоги [3], стабильность пересыщенных растворов в присутствии ПАВ уменьшается. Противоречивость результатов выполненных работ, а также недостаточность имеющихся данных для суждения о механизме действия ПАВ на процесс образования зародышей кристаллов побудили нас продолжить исследования в этом направлении.

Для изучения влияния ПАВ на устойчивость пересыщенных растворов была применена описанная в предыдущей статье методика. Большинство опытов было проведено с растворами, насыщенными при 50° С; величина переохлаждения составляла 5 *град.* Отступления от этих условий в отдельных опытах указаны в тексте. Опыты проводились с тремя группами ПАВ: улучшающими, согласно результатам предшествующих исследований [4], качество кристаллов; не оказывающими влияния на качество кристаллов и ухудшающими, если таковые имелись, качество кристаллов.

Таблица 1

Кристаллизуемые вещества и добавляемые ПАВ, для которых определялась устойчивость пересыщенных растворов

Кристаллизуемое вещество	Добавляемые ПАВ
Бикарбонат иатрия	Гексаметафосфат натрия; полиакриламид; поливиниламин; полиметакриловая кислота; жирная кислота C_9; арквад 2НТ; октиловый спирт
Бромистый калий	Гексаметафосфат натрия; ОКН; сульфаиол; алкилоламид; поливиниловый спирт; ОП-5; поливиниламин
Иодистый калий	ОКН; сульфанол; алкилоламид; гексаметафосфат натрия; ОП-5; поливиниламин; поливиииловый спирт
Сернокислый калий	Сульфаиол; ОКН; гексаметафосфат иатрия; поливиниламин; сульфонат; арквад 2НТ Duponol WA
Хлористый аммоний	Полиакриламид; поливиниламин; гексаметафосфат натрия; полиметакриловая кислота; поливиииловый спирт; жирная кислота C_9; октиловый спирт; арквад 2НТ
Хлористый барий	Гексаметафосфат натрия; полиакриламид; поливиниламин; полиметакриловая кислота; жирная кислота C_9; арквад 2НТ; октиловый спирт
Хлористый калий	Полиакриламид; поливиниламин; гексаметафосфат натрия; триполифосфат иатрия; полиметакриловая кислота; жириая кислота C_9; октиловый спирт; арквад 2НТ

В табл. 1 дан перечень объектов: кристаллизующихся веществ и добавляемых ПАВ, для которых выполнены определения устойчивости пересыщенных растворов. В большинстве случаев устойчивость пересыщенных растворов определялась при нескольких концентрациях ПАВ; с целью сравнения определялась устойчивость пересыщенных растворов, не содержащих добавок ПАВ.

а

Доля закристаллизовавшихся капель раствора, %

80, 60, 40, 20, 0

0, 1, 2, 3

• — 1
○ — 2
+ — 3
× — 4
△ — 5
□ — 6

б

Доля закристаллизовавшихся капель раствора, %

• – 1
○ – 2
+ – 3
× – 4
△ – 5
□ – 6

в

Доля закристаллизовавшихся капель раствора, %

• — 1
○ — 2
+ — 3
× — 4
△ — 5
□ — 6

г

Доля закристаллизовавшихся капель раствора, %

• — 1
○ — 2
+ — 3
× — 4

Продолжительность опыта, ч

д

Доля закристаллизовавшихся капель раствора, %

• — 1
○ — 2
+ — 3
× — 4

е

Доля закристаллизовавшихся капель раствора, %

• — 1
○ — 2
+ — 3
× — 4

ж

Доля закристаллизовавшихся капель раствора, %

1
○ — 2
+ — 3
× — 4

з

Доля закристаллизовавшихся капель раствора, %

• — 1
○ — 2
+ — 3
× — 4

Продолжительность опыта, ч

Рис. 1. Кинетика закристаллизовывания капель пересыщенных растворов хло ристого аммония, содержащих различные количества полиакриламида (*а*); поли-
виниламииа (*б*); гексаметафосфата натрия (*в*); полиметакриловой кислоты (*г*); поливинилового спирта (*д*); жирной кислоты C_9 (*е*); октилового спирта (*ж*);
арквада 2НТ (*з*):

а – *в* – *1* – 0; *2* – 0,0001; *3* – 0,001; *4* – 0,01 *5* – 0,05; *6* – 0,1. *2* – *3* – *1* – 0; *2* – 0,001; *3* – 0,005; *4* – 0,01.

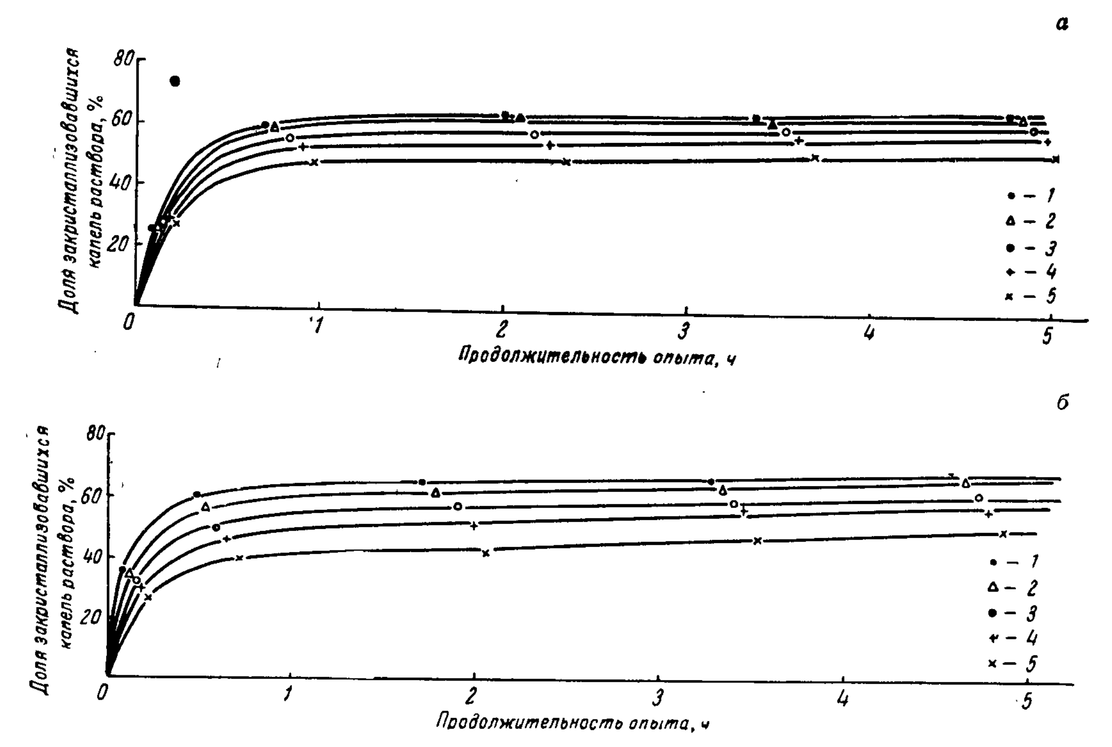


Рис. 2. Кинетика закристаллизовывания капель пересыщенных растворов хлористого калия, содержащих различные количества (вес. %) полиакриламида (*а*); поливиниламина (*б*): 1—0,00; 2—0,001; 3 — 0,05; 4 — 0.01; 5 — 0,05.

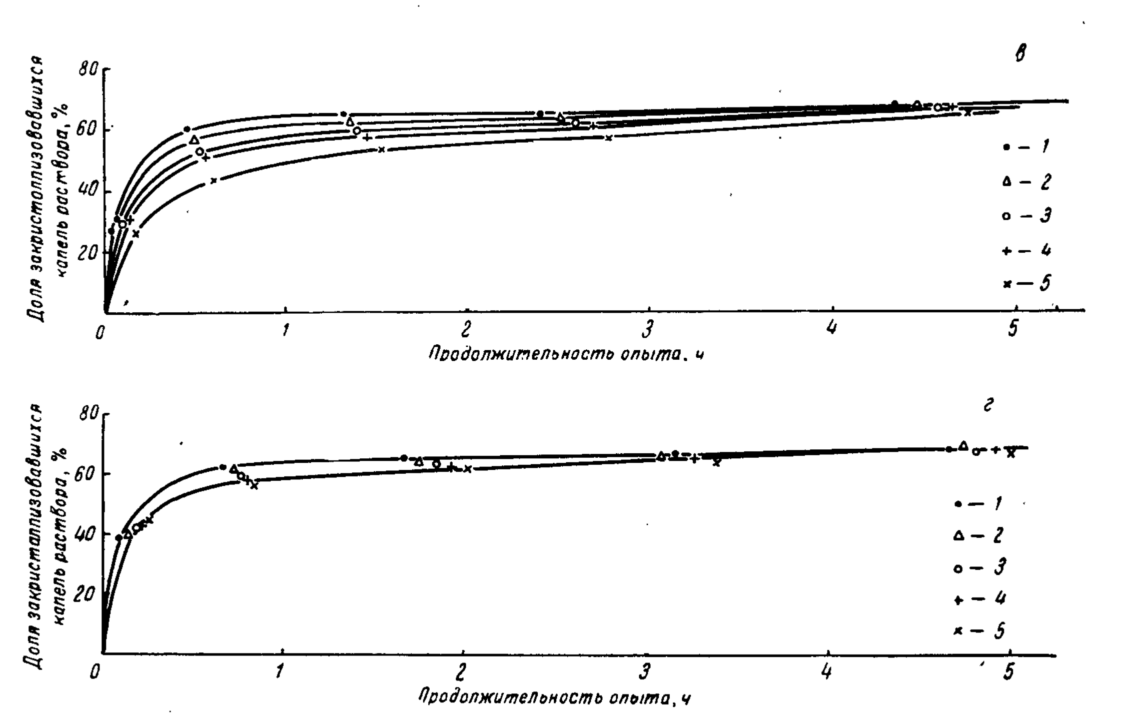


Рис. 2. Кинетика закристаллизовывания капель пересыщенных растворов хлористого калия, содержащих различные количества (вес. %) гексаметафосфата натрия (*в*); триполифосфата натрия (*г*): 1 — 0,00; 2 — 0,001; 3 — 0,005; 4 — 0,01; 5 — 0,05.

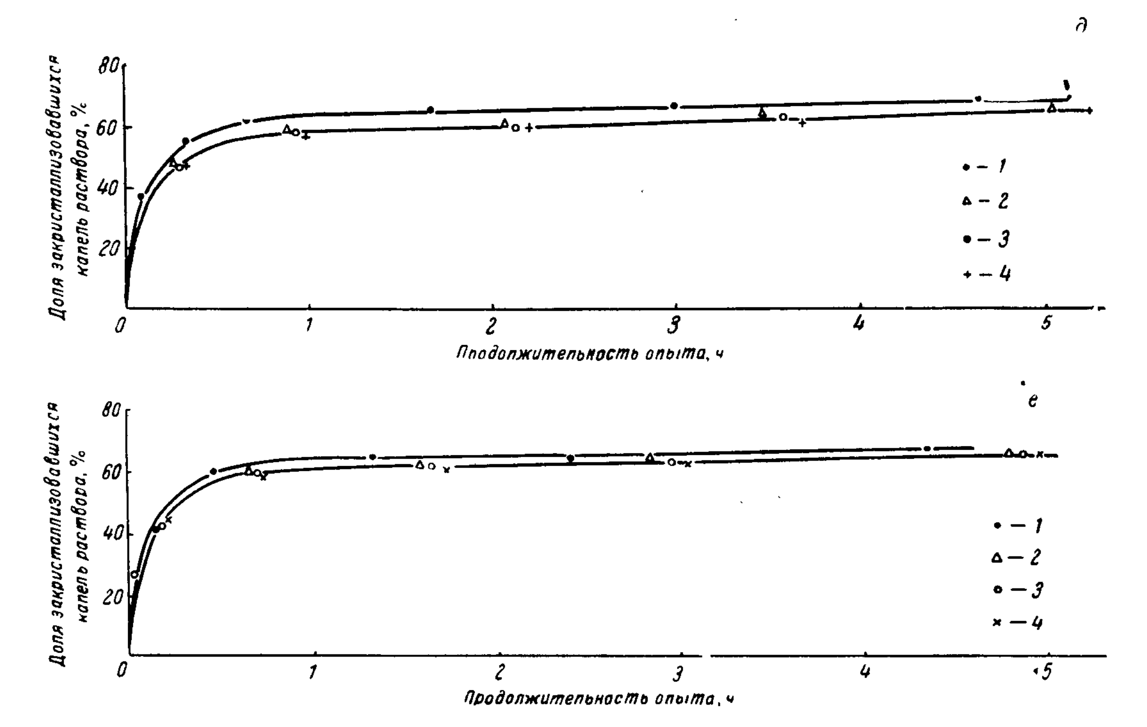
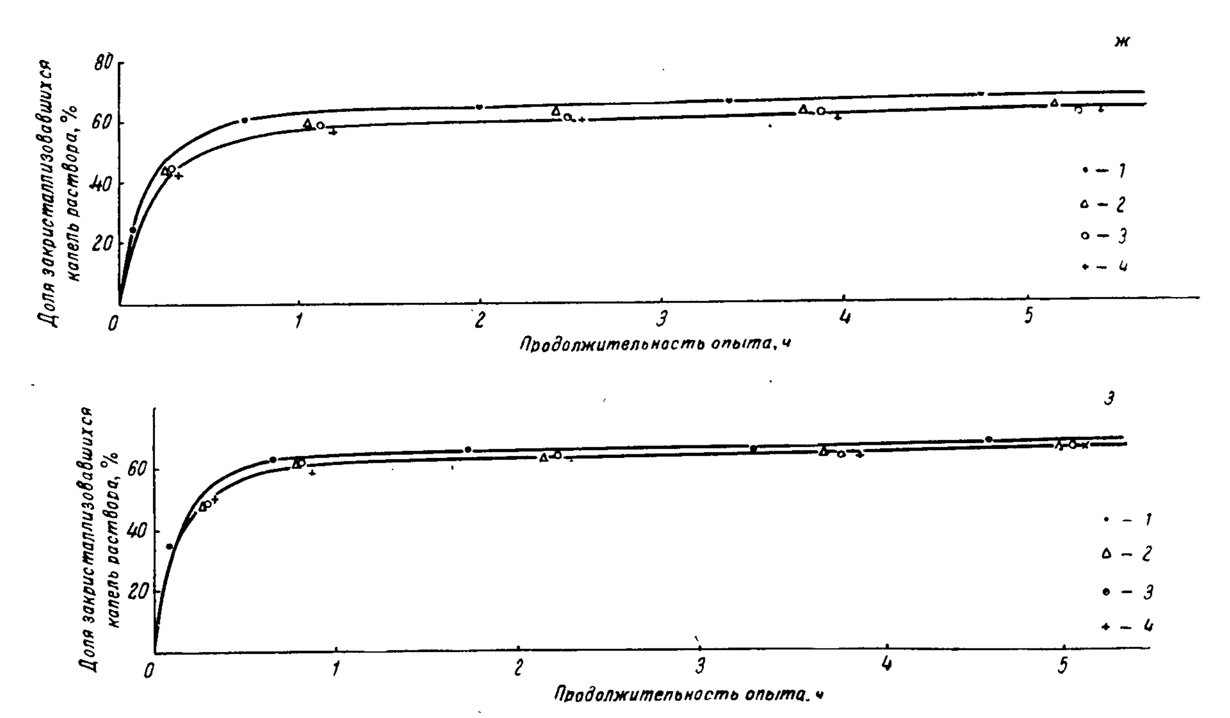


Рис. 2. Кинетика закристаллизовывания капель пересыщенных растворов хлористого калия, содержащих различные количества (вес. %) полиметакриловой кислоты (*д*); жирной кислоты C_9 (*е*):

1 – 0,00; *2* – 0,001; *3* – 0,01; *4* – 0,05.



с. 2. Кинетика закристаллизовывания капель пересыщенных растворов хлористого калия, содержащих различные количества (вес. %) октилового спирта (*ж*); арквада 2НТ (*з*):

1 – 0,00; *2* – 0,001; *3* – 0,01; *4* – 0,05.

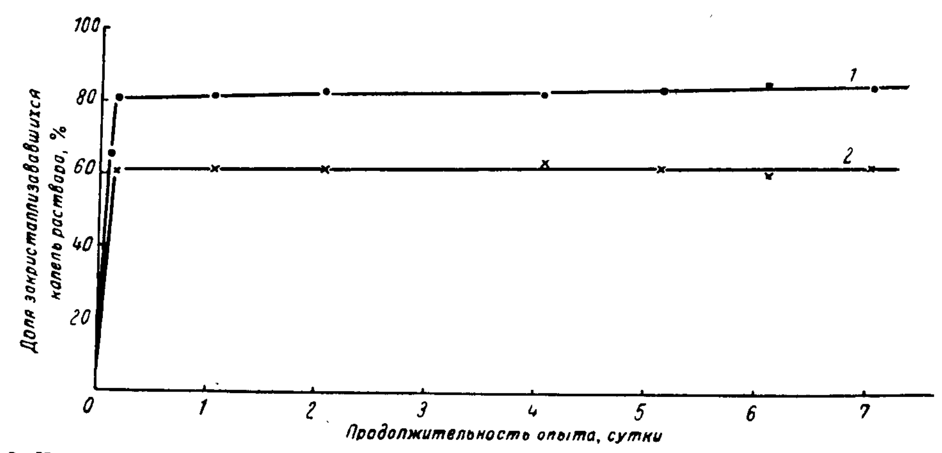


Рис. 3. Кинетика закристаллизовывания капель пересыщенного раствора хлористого аммония, не содержащего добавок ПАВ (кривая *1*), и при содержании полиакриламида 0,01 вес. % (кривая *2*). Температура насыщения 50° С; переохлаждения 30° С.

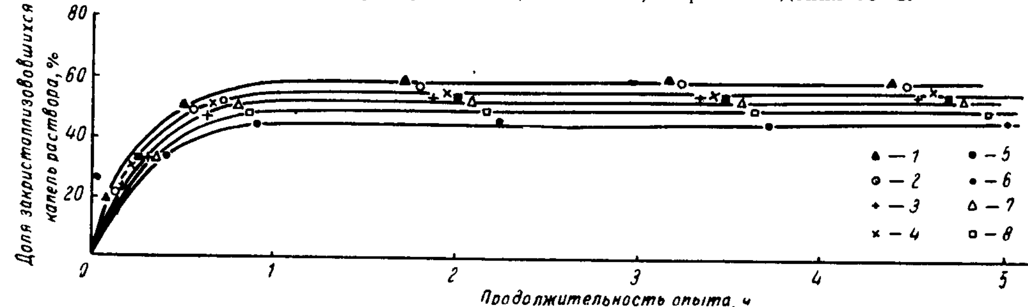


Рис. 4. Кинетика закристаллизовывания капель пересыщенных растворов бромистого калия, содержащих 0,01 вес. % различных ПАВ:

1 — без добавок ПАВ; *2* — гексаметафосфат натрия; *3* — ОКН; *4* — сульфанол; *5* — алкилоламид; *6* — поливиниловый спирт; *7* — ОП-5; *8* — поливиниламин.

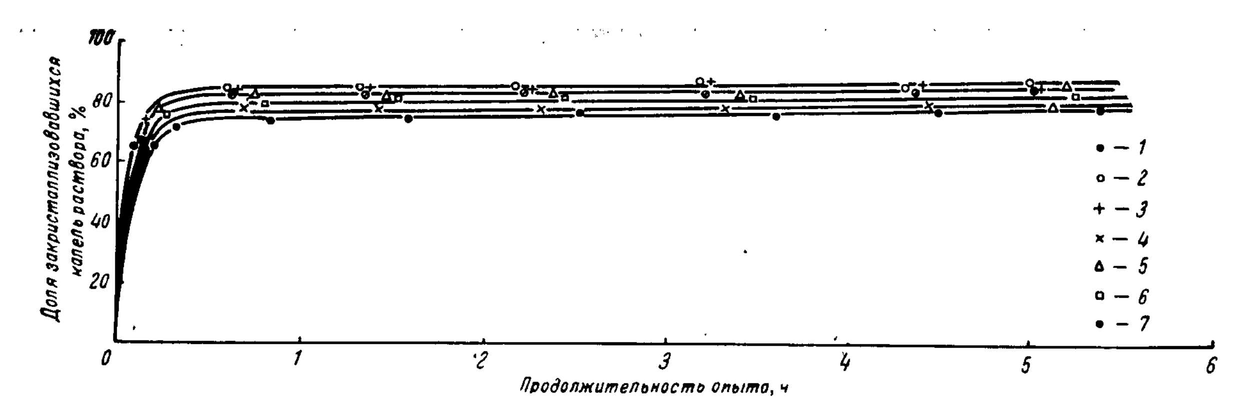


Рис. 5. Кинетика закристаллизовывания капель пересыщенных растворов иодистого калия, содержащих 0,01 вес. % различных ПАВ:

1 — без добавок ПАВ; *2* — ОКН; *3* — сульфанол; *4* — алкилоламид; *5* — гексаметафосфат натрия; *6* — ОП-5; *7* — поливиниламин.

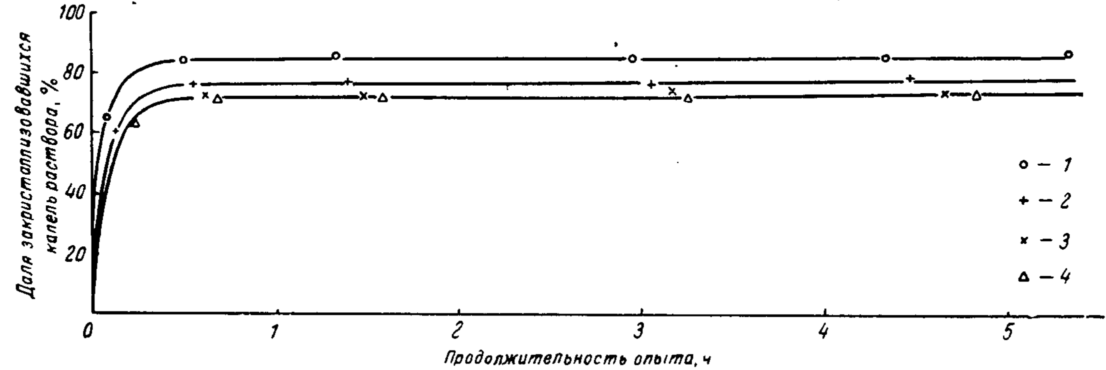


Рис. 6. Кинетика закристаллизовывания капель пересыщенных растворов иодистого калия, содержащих различные количества поливинилового спирта:

1 — 0; *2* — 0,001; *3* — 0,01; *4* — 0,05.

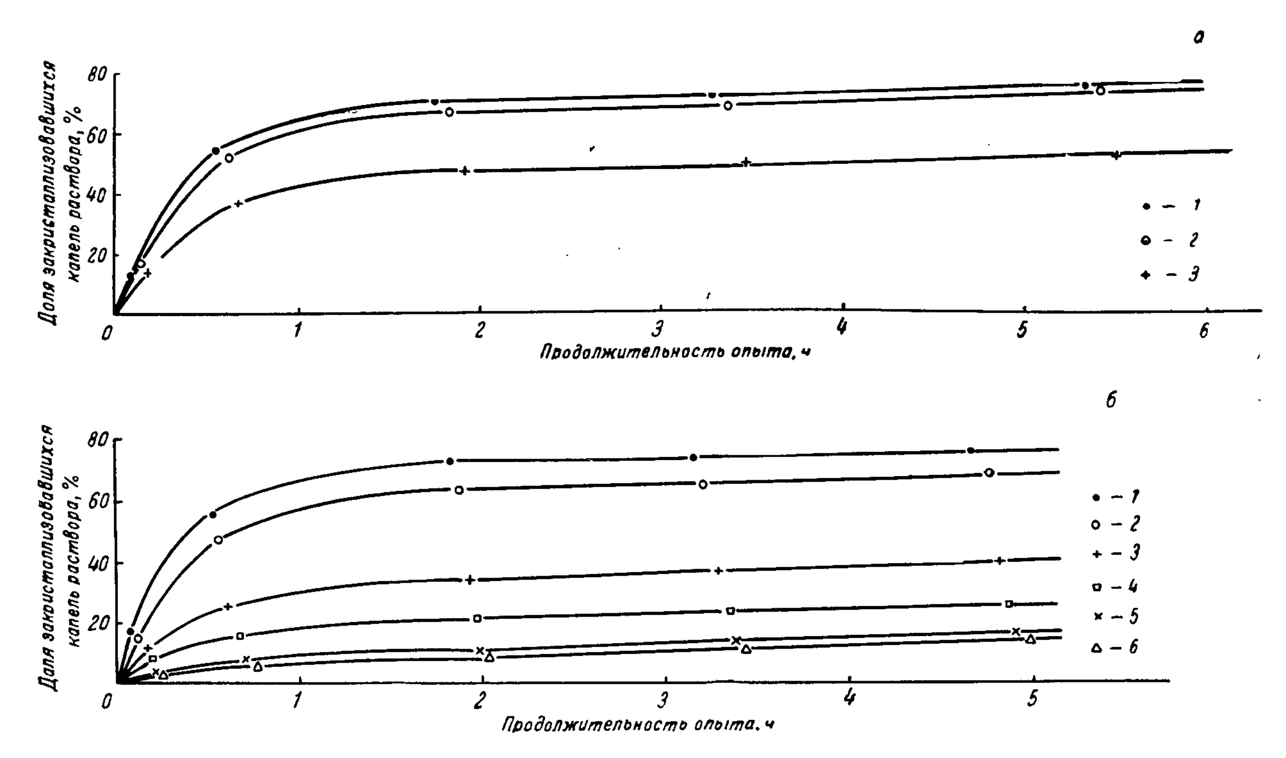


Рис. 7. Кинетика закристаллизовывания капель пересыщенных растворов сернокислого калия, содержащих различные количества сульфанола (*а*), Duponol WA (*б*) в растворе (вес. %):

а: *1* – 0; *2* – 0,001; *3* – 0,01;
б: *1* – 0; *2* – 0,001; *3* – 0,005; *4* – 0,01; *5* – 0,025; *6* – 0,05.

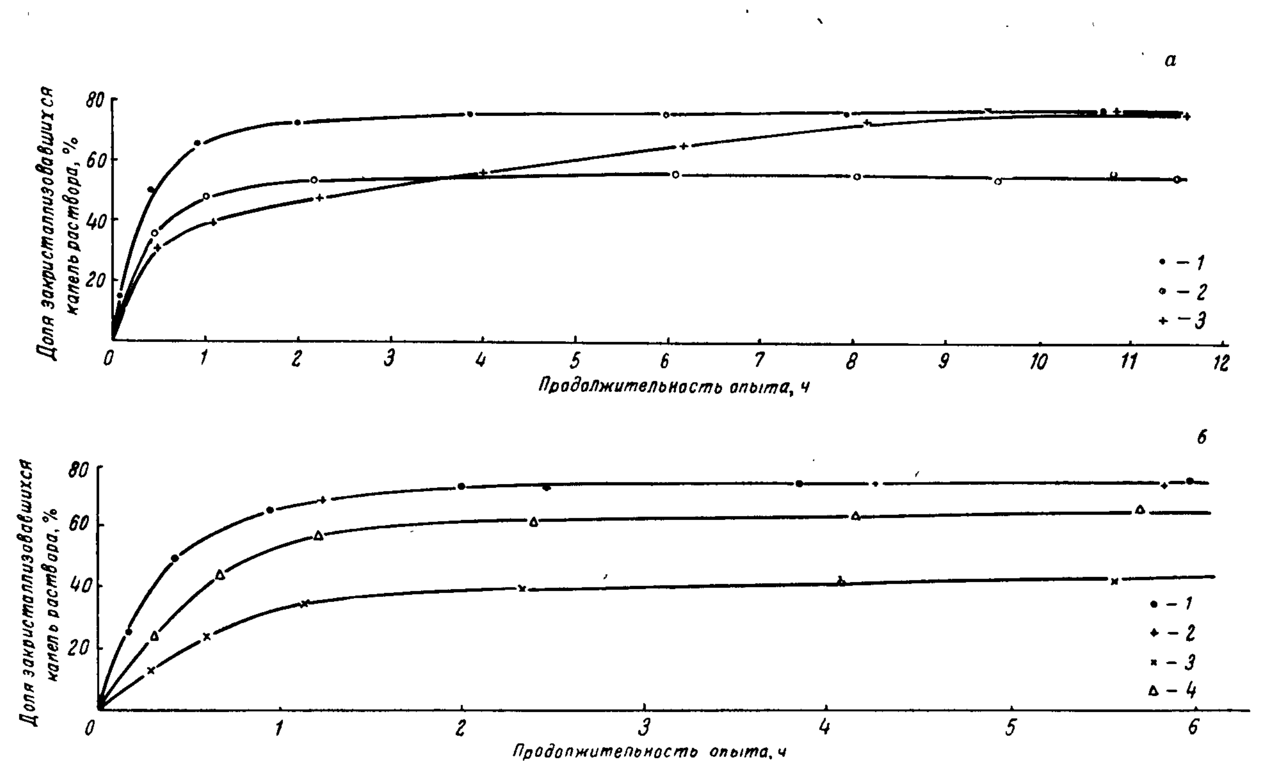


Рис. 8. Кинетика закристаллизовывания капель пересыщенных растворов сернокислого калия, содержащих 0,01 вес. % гексаметафосфата натрия и ОКН (*а*); поливиниламина, сульфоната, арквада 2НТ (*б*):

а: *1* – без добавок ПАВ; *2* – ОКН; *3* – гексаметафосфат натрия; *б*: *1* – без добавок ПАВ; *2* – поливиниламин; *3* – сульфонат; *4* – арквад 2НТ.

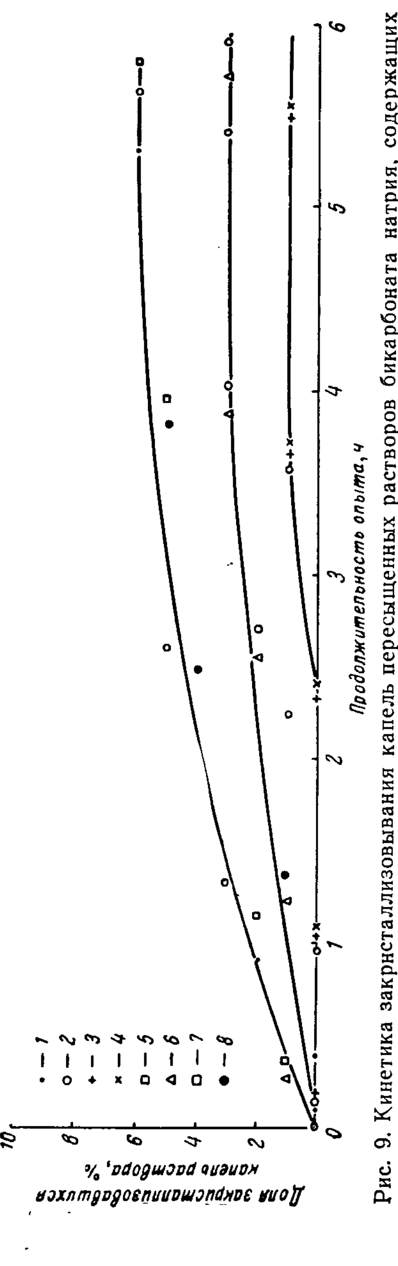


Рис. 9. Кинетика закристаллизовывания капель пересыщенных растворов бикарбоната натрия, содержащих 0,01 вес. % различных ПАВ:

1 — без добавок ПАВ; 2 — полиакриламид; 3 — поливиниламин; 4 — полиметакриловая кислота; 5 — гексаметафосфат натрия; 6 — жирная кислота C_9; 7 — арквад 2НТ; 8 — октиловый спирт.

Рис. 10. Кинетика закристаллизовывания капель пересыщенных растворов хлористого бария, содержащих 0,01 вес. % различных ПАВ:

1 — без добавок ПАВ; 2 — полиакриламид; 3 — поливиниламин; 4 — полиметакриловая кислота; 5 — гексаметафосфат натрия; 6 — жирная кислота C_9; 7 — арквад 2НТ; 8 — октиловый спирт.

Длительность опытов составляла, как правило, несколько часов. Для оценки дальнейшего изменения количества закристаллизовавшихся капель один опыт проведен в течение нескольких суток. В этом опыте переохлаждение раствора хлористого аммония, насыщенного при 50° С, составляло 30° С. Результаты опытов представлены на рис. 1—10.

Во всех опытах начальная скорость закристаллизовывания капель достаточно высока даже при небольшом переохлаждении, тогда как доля закристаллизовавшихся капель не достигает единицы даже при значительной продолжительности опыта и высоких переохлаждениях [5]. Поэтому естественно предположить, что, во-первых, кристаллы в переохлажденных каплях образуются на поверхности активных твердых примесей и, во-вторых, не все капли содержат такие примеси. Частота образования зародыша на поверхности твердой примеси является, как и частота образования зародышей в гомогенном растворе, функцией работы его образования:

$$\nu = Ae^{\frac{-\Delta\Phi}{RT}}$$

где $\Delta\Phi$ — работа образования зародыша на примеси.

Величина работы образования зародыша на примеси зависит от структуры примеси, ее размера и рельефа поверхности. Поскольку точность полученных нами данных о кинетике закристаллизовывания капель не позволяет судить о распределении примесей по активностям, полагаем, в первом приближении, что примеси характеризуются некоторой средней активностью, которой соответствует некоторая средняя частота образования зародышей. Если имеется система, состоящая из N капель, в которых содержится по одной частице примеси со средней активностью ν, то скорость закристаллизовывания капель в такой системе будет равна:

$$\frac{dn}{dt} = \nu (N - n)$$

где n — число закристаллизовавшихся ко времени t капель.

Если обозначить долю закристаллизовавшихся капель как $\alpha = n/N$, то при условии $t=0$, $n=0$ эта доля по времени t будет равна:

$$\alpha = 1 - e^{-\nu t}$$

Однако, как указывалось выше, из результатов опытов следует, что не все капли содержат посторонние примеси. В таком случае распределение примесей по каплям должно соответствовать распределению Пуассона:

$$\alpha_n = e^{-k}\frac{k^n}{n!}$$

где α_n — доля капель, содержащих n частиц примесей в каждой капле;

K — отношение общего количества частиц примесей к общему количеству капель.

Частота закристаллизовывания капель, содержащих n частиц примесей, будет равна $n\nu$.

Доля закристаллизовавшихся ко времени t капель с учетом неравномерности распределения частиц по каплям равна:

$$\alpha_t \cong 1 - \sum_{n=0}^{n=m} \alpha_n e^{-\nu n t} \qquad (1)$$

где m — число твердых примесей в капле, при котором доля таких капель меньше ошибки определения доли закристаллизовавшихся капель.

Применительно к зависимости (1) были обработаны результаты опытов, приведенных в настоящей и предыдущей [6] статье. Полученные значения коэффициента загрязнения K и средней частоты

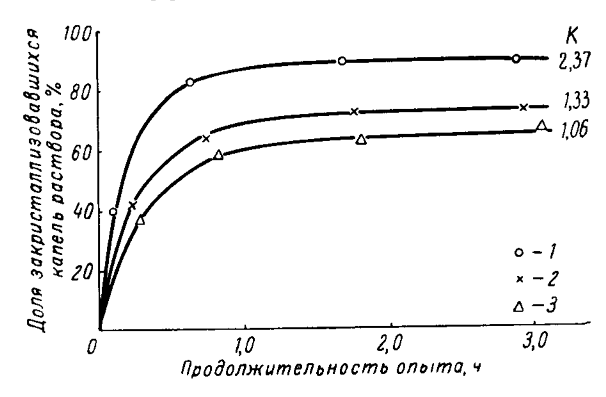


Рис. 11. Графики функции (1) при значениях коэффициентов $\lambda = 2{,}23$ и K, определенных по результатам опытов с различной температурой предварительного прогрева раствора хлористого аммония:

1 — 72° С; 2 — 90° С; 3 — 98° С.

образования зародышей λ при кристаллизации капель пересыщенного раствора хлористого аммония приведены в табл. 2. На рис. 11 даны графики функции (1) при значениях коэффициентов, определенных по результатам опытов с различной температурой предварительного перегрева раствора.

Из данных табл. 2 следует, что увеличение длительности и температуры предварительной обработки раствора, равно как и введение в раствор хлористого аммония добавок полиакриламида, поливиниламина приводит к уменьшению числа твердых активных примесей без существенного изменения частоты образования зародышей. Несколько отлично действие гексаметафосфата, эффект действия которого убывает по мере продолжительности опыта (рис. 1, *в*).

Таблица 2

Влияние условий приготовления раствора и содержания в нем примесей ПАВ на коэффициенты, характеризующие кинетику закристаллизовывания капель раствора хлористого аммония

Температура насыщения раствора 50° С

Добавляемое ПАВ	Содержание ПАВ в растворе, вес. %	Условия подготовки раствора		Величина переохлаждения раствора, °С	Коэффициент загрязнения раствора K	Частота образования зародышей, $ч^{-1}$
		температура предварительного перегрева, °С	длительность предварительного перегрева, *мин*			
Без добавок	—	90	5	5	2,15	2,10
	—	90	15	5	1,67	2,33
	—	90	30	5	1,31	2,45
	—	90	60	5	1,22	2,46
	—	90	90	5	1,08	2,40
	—	90	120	5	1,08	2,40
	—	72	60	5	2,37	2,22
	—	83	60	5	1,67	2,13
	—	88	60	5	1,45	2,22
	—	90	60	5	1,33	2,26
	—	95	60	5	1,16	2,40
	—	98	60	5	1,06	2,26
	—	90	60	5	1,38	2,20
	—	90	60	20	1,45	2,22
	—	90	60	35	1,72	2,25
	—	90	60	40	1,84	2,33
Гексаметафосфат натрия	0	90	60	5	1,32	1,80
	0,0001	90	60	5	1,27	1,61
	0,001	90	60	5	1,14	1,20
	0,01	90	60	5	1,10	1,09
	0,05	90	60	5	0,99	1,10
	0,10	90	60	5	1,04	0,80
Полиакриламид	0	90	60	5	1,26	2,16
	0,0001	90	60	5	1,19	2,33
	0,001	90	60	5	0,84	2,25
	0,01	90	60	5	0,78	1,89
	0,05—0,10	90	60	5	0,72	1,95
Поливиниламин	0	90	60	5	1,24	2,40
	0,0001	90	60	5	1,17	1,89
	0,001	90	60	5	0,87	1,91
	0,01—0,10	90	60	5	0,55	2,10

Уменьшение числа активных твердых примесей происходит также при введении полиакриламида и поливиниламина в раствор хлористого калия; сульфанолов и сульфонатов в раствор сернокислого калия; поливиниламина, полиакриламида, полиметакриловой кислоты в раствор бикарбоната натрия.

ВЫВОДЫ

1. Начальная скорость закристаллизовывания капель достаточно велика уже при сравнительно небольшом переохлаждении (5 *град*), значительно меньшем, чем определенный в ряде работ [5] предел метастабильности растворов исследуемых солей. В то же время доля закристаллизовавшихся капель не достигает значения, равного единице, даже при длительности опыта в несколько суток и при более высоком переохлаждении [6]. Эти факты, наряду с установленным ранее снижением устойчивости пересыщенных растворов при внесении в них твердых примесей, позволяют сделать вывод о том, что причиной образования кристаллов в переохлажденных каплях являются находящиеся в них активные твердые примеси.

2. Устойчивость пересыщенных растворов в присутствии добавок ПАВ либо не изменяется, либо возрастает. Как правило, наибольшее повышение устойчивости наблюдается в присутствии ПАВ, вызывающих улучшение качества кристаллов при массовой кристаллизации.

3. ПАВ, стабилизирующие пересыщенные растворы, по характеру своего действия могут быть разделены на две группы. В присутствии добавок ПАВ первой группы (поливиниламин, полиакриламид и др.) достигается устойчивое повышение стабильности пересыщенных растворов, сохраняющееся в течение длительного периода времени. Добавки ПАВ второй группы (гексаметафосфат натрия) замедляют скорость возникновения кристаллов лишь в течение некоторого времени после переохлаждения раствора; затем действие добавок постепенно ослабевает.

4. Для большинства исследованных ПАВ увеличение их концентрации сверх некоторой предельной величины не вызывает дальнейшего повышения устойчивости пересыщенных растворов.

5. Ввод в раствор ПАВ первой группы, увеличение длительности и температуры предварительной обработки раствора приводит к уменьшению количества твердых активных примесей в растворе, практически не изменяя частоты образования зародышей.

Литература

1. A. Pacter, J. Chem. Soc., 2359 (1957); 2393 (1956).
2. М. В. Товбин, С. И. Краснова, ЖФХ, 23, 863 (1949).
3. R. Gopal, R. P. Rastogi, J. Ind. Chem. Soc., 27, 401 (1959).
4. В. И. Панов, А. Н. Новиков, В. А. Присяжнюк, настоящий сборник, стр. 50.
5. М. С. Цедрик, сб. «Кристаллизация жидкости», Минск, 1962, стр. 22—28; D. R. Uhlmann, B. Chalmers, Ind. Eng. Chem., 57, № 9, 19—31 (1965).
6. В. И. Панов, А. Н. Новиков, настоящий сборник, стр. 65.

УСТОЙЧИВОСТЬ ПЕРЕСЫЩЕННЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПАВ, В ПРИСУТСТВИИ ЗАТРАВОЧНЫХ КРИСТАЛЛОВ

А. Н. Новиков, В. И. Панов, В. А. Присяжнюк

Показано, что поверхностно-активные вещества, замедляющие процесс образования зародышей кристаллов в чистых растворах, аналогично действуют на процесс образования зародышей в присутствии затравочного кристалла.

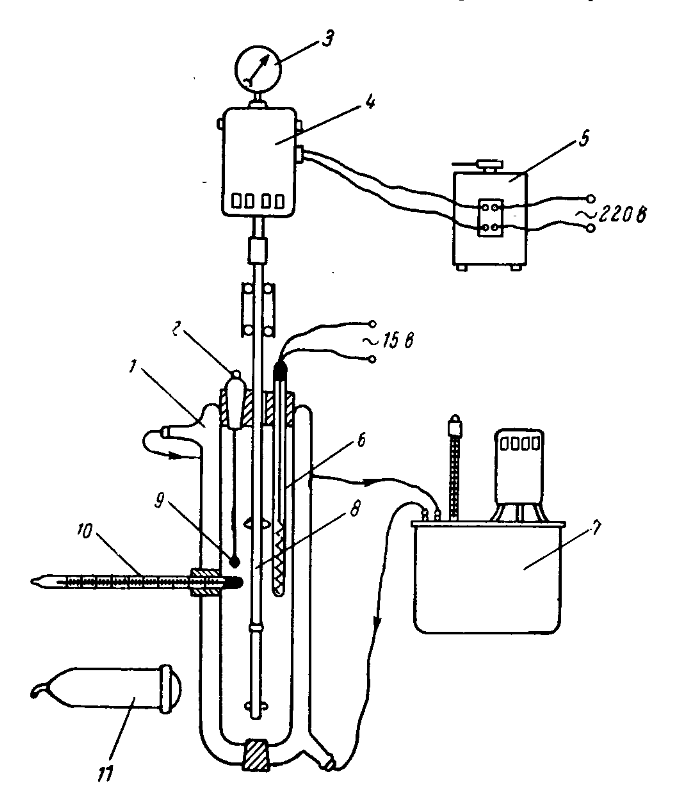


Рис. 1. Схема установки для определения устойчивости пересыщенных растворов в присутствии затравочного кристалла:

1 — термостатированный сосуд; *2* — кристаллоноситель; *3* — тахометр; *4* — электродвигатель; *5* — автотрансформатор; *6* — нагреватель; *7* — термостат; *8* — мешалка; *9* — затравочный кристалл; *10* — термометр; *11* — осветитель.

Величина индукционного периода образования зародышей кристаллов возрастает при увеличении содержания ПАВ как в присутствии, так и в отсутствии затравочного кристалла.

Во всех известных кристаллизаторах большая или меньшая часть зародышей кристаллов возникает в присутствии кристалли-

ческой подкладки; в кристаллизаторах непрерывного действия таким путем образуется подавляющее большинство новых центров. Образование зародышей в присутствии кристаллической затравки происходит, как известно, при меньших переохлаждениях, чем в чистом растворе. Это генерирующее действие затравочных кристаллов наиболее убедительно объясняется их действием на твердые примеси, находящиеся в растворе, которые, соприкасаясь с

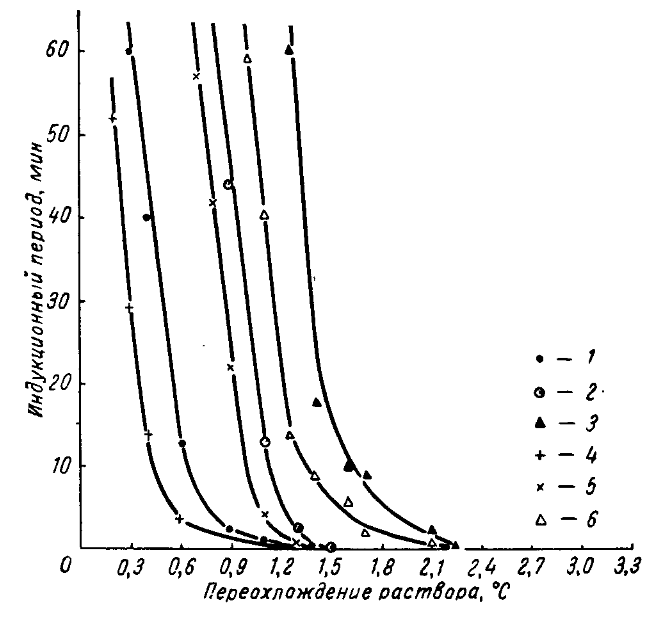


Рис. 2. Влияние переохлаждения на величину индукционного периода растворов хлористого аммония без добавок ПАВ и содержащих 0,01 вес. % гексаметафосфата натрия и поливиниламина.

Растворы без затравочного кристалла: *1* — без добавок ПАВ; *2* — с гексаметафосфатом натрия; *3* — с поливиниламином. Растворы с затравочным кристаллом: *4* — без добавок ПАВ; *5* — с гексаметафосфатом натрия; *6* — с поливиниламином.

поверхностью кристалла, активируются и превращаются в центры кристаллизации [1]. Ранее было установлено [2], что некоторые ПАВ способны пассивировать твердые примеси, служащие центрами кристаллизации при переохлаждении растворов. Очевидно, если раствор заражается затравочным кристаллом через твердые примеси, то эти же ПАВ должны повышать устойчивость пересыщенных растворов и в присутствии затравочных кристаллов. С целью проверки этого положения, а также для оценки влияния ПАВ на весьма существенную стадию процесса массовой кристаллизации — образование зародышей в присутствии затравочных кристаллов — были выполнены описываемые ниже эксперименты.

Степень устойчивости пересыщенного раствора в присутствии затравочного кристалла оценивали величиной периода индукции, т. е. длительностью отрезка времени от внесения затравочного кристалла в пересыщенный раствор до появления новых кристаллов. Как показала проверка, вероятная ошибка определения величины индукционного периода при строгой стабилизации условий эксперимента составляла ~6%.

Величина индукционного периода определялась на установке, изображенной на рис. 1. В стеклянный термостат *1* заливалось 100 *мл* предварительно перегретого раствора исследуемой соли с известной

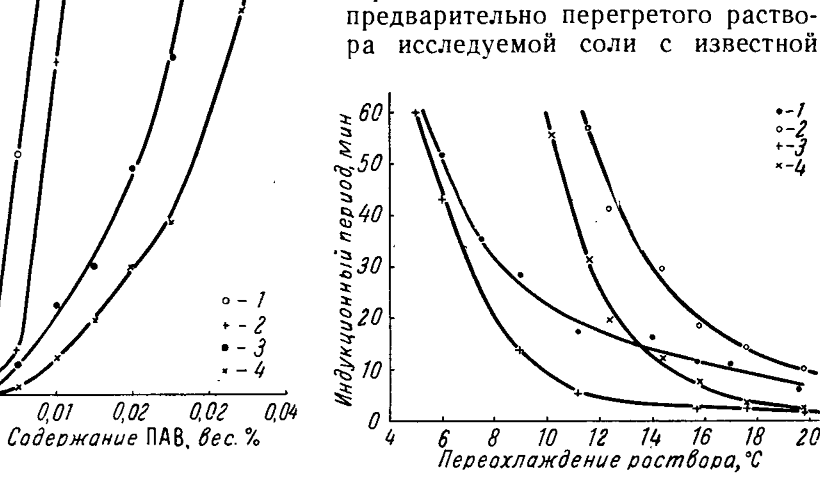


Рис. 3. Влияние содержания ПАВ на величину индукционного периода растворов хлористого аммония.

Добавка гексаметафосфата натрия; переохлаждение 0,8 *град*: *1* — чистый раствор; *2* — раствор с затравочным кристаллом.
Добавка поливиниламина; переохлаждение 1,6 *град*: *3* — чистый раствор; *4* — раствор с затравочным кристаллом.

Рис. 4. Влияние переохлаждения на величину индукционного периода растворов сульфата калия без добавок ПАВ и содержащих 0,01 вес. % сульфанола.

Растворы без затравочного кристалла: *1* — без добавок ПАВ; *2* — с сульфанолом.
Растворы с затравочным кристаллом: *3* — без добавок ПАВ; *4* — с сульфанолом.

температурой насыщения. Раствор перемешивался мешалкой *8*; скорость ее вращения контролировалась тахометром *3* и регулировалась автотрансформатором *5*. Температура раствора поддерживалась термостатом *7*, замерялась децимальным термометром *10*. При переохлаждении раствора до заданной величины, на что требовалось 6 *мин*, в него вносился затравочный кристалл *9* на кристаллоносителе *2*, и определялось время, протекающее до появления новых кристаллов. Между опытами раствор разогревался нагревателем *6*. Для точности фиксации момента появления кристаллов применялся осветитель *11*. Наряду с определением

устойчивости пересыщенных растворов в присутствии затравочного кристалла определялась также и устойчивость чистых пересыщенных растворов.

При определениях в качестве добавок использовались также ПАВ, которые повышали устойчивость чистых пересыщенных растворов [2], а именно: гексаметафосфат натрия и поливиниламин для

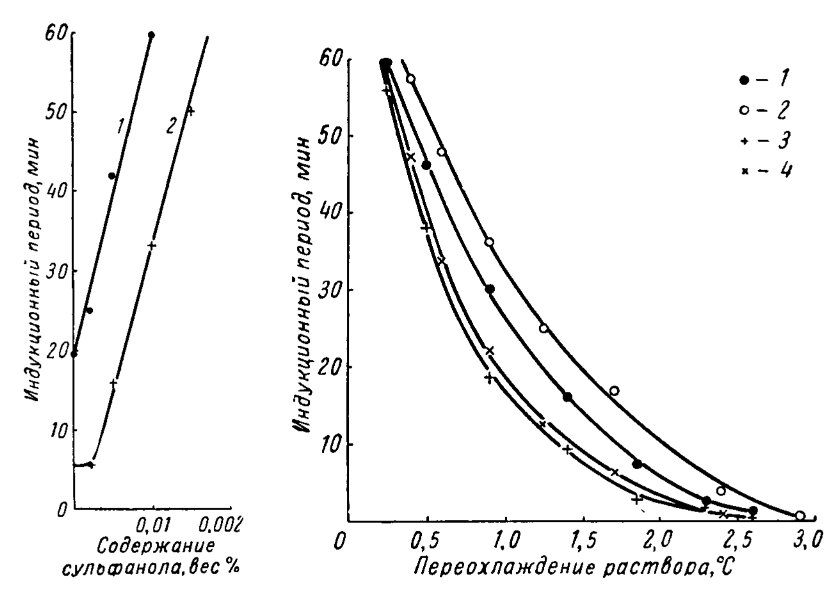


Рис. 5. Влияние содержания сульфанола на величину индукционного периода растворов сернокислого калия при переохлаждении, равном 11,4° С:

1 — чистый раствор; 2 — раствор с затравочным кристаллом.

Рис. 6. Влияние переохлаждения на величину индукционного периода растворов бромистого калия без добавок ПАВ и содержащих 0,01 вес. % поливинилового спирта.

Растворы без затравочного кристалла: 1 — без добавок ПАВ; 2 — с поливиниловым спиртом.
Растворы с затравочным кристаллом: 3 — без добавок ПАВ; 4 — с поливиниловым спиртом.

растворов хлористого аммония, сульфанол для растворов сернокислого калия, поливиниловый спирт для растворов бромистого калия. Растворы хлористого аммония и бромистого калия насыщались при 27° С; сернокислого калия, ввиду большей устойчивости его пересыщенных растворов, — при 40° С; температуры предварительного перегрева растворов были равны, соответственно, 50 и 70° С; длительность перегрева составляла 5 *мин*. Содержание ПАВ в растворах изменялось в пределах $0 \div 0{,}035$ вес. %. Для растворов хлористого аммония и сернокислого калия были определены величины индукционного периода при постоянном переохлаждении и различном содержании ПАВ, а также при постоянном

содержании ПАВ и различных переохлаждениях; для растворов бромистого калия величины периода индукции определены для различных переохлаждений при одном значении содержания ПАВ. Результаты экспериментов приведены на рис. 2—6. Как видно из полученных данных, введение ПАВ в раствор повышает устойчивость пересыщенных растворов как в присутствии затравочного кристалла, так и без него; зависимости величины индукционного периода от переохлаждения при этом смещаются в область более высоких переохлаждений. Этот факт является еще одним подтверждением того, что инициирующее действие затравочного кристалла на процесс кристаллизации проявляется благодаря наличию посторонних твердых примесей. При контакте некоторых твердых примесей с гранью кристалла создаются благоприятные условия для образования двумерного зародыша у примеси. Механический отрыв частицы такой примеси в начале прорастания зародыша превращает ее в центр кристаллизации. С другой стороны, поскольку ПАВ замедляют образование зародышей кристаллов также и в присутствии затравочных кристаллов, есть основания ожидать их положительного влияния и при ступенчатом осуществлении процесса кристаллизации.

ВЫВОДЫ

1. Поверхностно-активные вещества, замедляющие процесс образования зародышей кристаллов в чистых растворах, оказывают аналогичное действие и на процесс образования зародышей в присутствии затравочного кристалла. Это является косвенным доказательством того, что и в последнем случае зародыши кристаллов образуются на посторонних твердых примесях; затравочный кристалл лишь активирует эти примеси.

2. Величина индукционного периода образования зародышей кристаллов возрастает при увеличении содержания ПАВ как при наличии, так и в отсутствие затравочного кристалла.

Литература

1. А. В. Белюстин, Э. Д. Рогачева, сб. «Рост кристаллов», вып. IV, Изд. «Наука», 1964, стр. 5; Э. Д. Рогачева, А. В. Белюстин, сб. «Рост кристаллов», вып. V, Изд. «Наука», 1965, стр. 233.
2. В. И. Панов, А. Н. Новиков, В. А. Присяжнюк, настоящий сборник, стр. 72.

СКОРОСТЬ РОСТА И РАСТВОРЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ В ПРИСУТСТВИИ ПАВ

В. И. Панов, А. Н. Новиков, В. А. Присяжнюк

На основании предположения о единстве механизма гетерогенного зародышеобразования в объеме раствора и на растущей грани кристалла построена теория роста кристалла из растворов, содержащих добавки поверхностно-активных

веществ. Выведено уравнение скорости роста кристалла для случая мононуклеарного и полинуклеарного роста. Теория позволяет объяснить полученный экспериментальный материал. Зависимость скорости роста грани кристалла от переохлаждения раствора, построенная на основе теории, хорошо согласуется с полученными экспериментальными данными.

Исходя из общих представлений о механизме роста кристаллов, можно ожидать, что ПАВ будут влиять на скорость этого процесса, создавая дополнительное сопротивление диффузионному переносу вещества к растущей грани кристалла или изменяя работу образования двумерных зародышей на грани кристалла. Эти изменения могут быть не одинаковыми для граней с различными индексами, что в конечном счете проявится в изменении облика кристалла.

Скорость роста грани кристалла определялась путем микрофотографирования через определенные промежутки времени растущего кристалла, неподвижно закрепленного в термостатированном сосуде, заполненном растворами с определенной степенью переохлаждения. Перемешивание раствора в сосуде строго стабилизировалось. Раствор для выращивания кристалла приготавливался отдельно сразу для всей серии опытов, что гарантировало его идентичность во всех опытах. Приготовленный раствор перед экспериментом подвергался предварительной обработке при точном воспроизведении ее условий: температуры и длительности перегрева. Во всех опытах использовались кристаллы одного приготовления, имеющие близкие размеры. Относительная ошибка измерения скорости роста кристалла составляла ±3%.

Порядок проведения эксперимента был следующим.

В термостатируемый сосуд *4* (рис. 1), изготовленный из жести, покрытой гидрофобным кремнеорганическим лаком, и имеющий прозрачное окно в дне, заливалось 150 *мл* исследуемого раствора, насыщенного при 27° С и перегретого при 50° С в течение 20 *мин*. Перемешивание раствора в сосуде осуществлялось мешалкой *9*, соединенной шестеренным редуктором *10* ($i=7$) с синхронным двигателем СД-60 *1*.

При достижении раствором температуры 30° С, фиксируемой децимальным термометром *12*, в сосуд вставлялся прозрачный конус *3* с кристаллоносителем *8*, на котором был закреплен исследуемый кристалл.

С помощью осветительного устройства микроскопа МБС-2 *6*, на столике которого был укреплен термостатируемый сосуд, кристалл хорошо просматривался в проходящем свете через систему тубус микроскопа — фотоаппарат *2*.

Ориентировка граней исследуемого кристалла в пространстве корректировалась по перекрестию линий оптической системы микроскопа.

После установления заданной температуры переохлаждения раствора, поддерживаемой термостатом *5*, кристалл фотографировался, выдерживался при заданном режиме в течение определенного времени и вновь фотографировался. По изменению размера

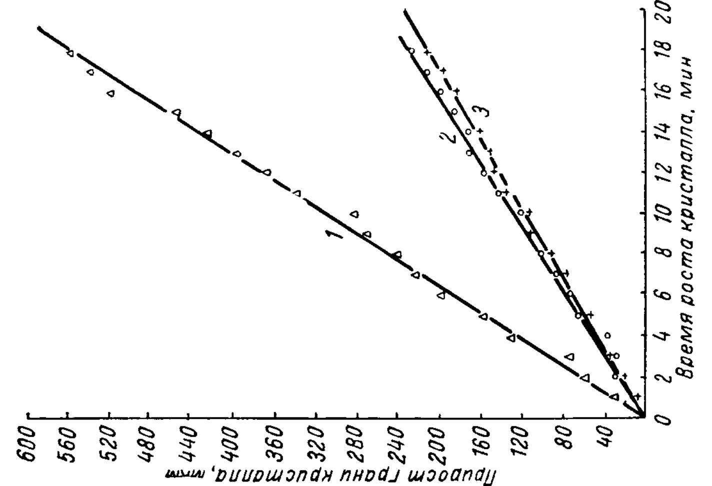


Рис. 2. Рост граней кристалла хлористого калия при переохлаждении 1,2 *град*:

1 — рост фронтальной к потоку грани кристалла; *2* — рост тыльной к потоку грани кристалла; *3* — рост грани кристалла, параллельной потоку раствора.

Рис. 1. Схема установки для определения скоростей роста и растворения кристаллов:

1 — синхронный двигатель; *2* — микроскоп фотоаппарат; *3* — прозрачный конус; *4* — термостатированный сосуд; *5* — термостат; *6* — осветительное устройство микроскопа; *7* — прозрачный участок дна сосуда *4*; *8* — кристаллоноситель; *9* — мешалка; *10* — редуктор; *11* — нагреватель; *12* — термометр.

кристалла и длительности опыта рассчитывалась скорость его роста при данных условиях.

Достаточность определения только начального и конечного размеров кристалла для расчета скорости его роста была проверена экспериментально при росте кристалла хлористого калия.

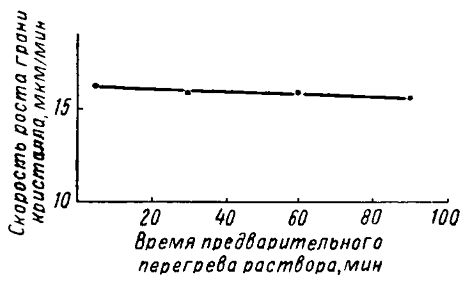


Рис. 3. Зависимость скорости роста грани кристалла хлористого калия от времени предварительного перегрева раствора.

Результаты этой проверки (рис. 2) показали следующее:

1. Скорость роста кристаллов хлористого калия в исследуемом промежутке времени постоянна, и, следовательно, отсутствует необходимость замеров промежуточных размеров растущего кристалла.

2. Скорости роста граней кристалла, различным образом ориентированных по отношению к направлению потока раствора, неодинаковы.

Для перехода к следующему температурному режиму роста кристалла раствор в термостатируемом сосуде, при отключенном термостате, разогревался с помощью нагревателя *11* до 30° С, чем достигалось растворение выросшего кристалла до исходных размеров, затем устанавливался новый температурный режим роста кристалла.

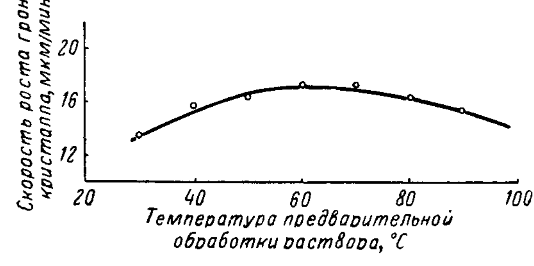


Рис. 4. Зависимость скорости роста грани кристалла хлористого калия от температуры предварительного перегрева раствора.

Определение скорости растворения граней кристалла велось аналогично описанному, исключалась лишь операция разогрева раствора до 30° С между экспериментами.

После окончания серии экспериментов на данном растворе сосуд тщательно промывался хромовой смесью.

Концентрация раствора в процессе роста кристалла принималась постоянной ввиду малости ее изменения, вызванного выделением части растворенной соли. Скорость роста кристаллов определялась в интервале переохлаждений раствора от 0° С до переохлаждения, соответствующего пределу устойчивости раствора при данной длительности опыта; скорость растворения в интервале от 0° С до перегрева раствора, соответствующего скорости растворения ~70 *мкм/мин*. Последнее ограничение определялось размером исходных кристаллов.

Очередность проведения экспериментов при разных температурных режимах принималась следующей: в первую очередь проводились эксперименты по определению скорости роста кристалла от наименьшего до максимального переохлаждения, затем изучалось растворение кристаллов при возрастающем перегреве раствора.

Данные о скорости роста и растворения были получены для грани кристалла, расположенной параллельно потоку раствора. Для добавок, вызывающих модификацию кристалла в процессе роста (например, гексаметафосфат натрия при росте хлористого калия), даны значения средней скорости роста граней, рассчитываемой по формуле:

$$\lambda = \frac{-3\sqrt{S_н} + \sqrt{S_н + 8S_к}}{4t}$$

где $S_н$, $S_к$ — площади проекции кристалла в начале и конце роста; t — продолжительность роста.

Перед проведением систематических опытов было проверено влияние условий подготовки и чистоты раствора на скорость роста кристаллов хлористого калия; температура насыщения раствора была равна 27° С; переохлаждение 1,3 *град*. Длительность предварительного перегрева раствора при температуре 50° С варьировалась от 3 до 90 *мин*; при длительности предварительного перегрева, равной 3 *мин*, температура перегрева изменялась от 30 до 90° С через каждые 10 *град*. Результаты этих опытов представлены на рис. 3, 4.

При увеличении длительности предварительного перегрева скорость роста кристалла несколько уменьшалась; при повышении температуры перегрева скорость роста вначале возрастала, затем,

Таблица 1

Влияние чистоты раствора на скорость роста грани кристалла хлористого калия

Характеристика раствора	Скорость роста грани кристалла хлористого калия, *мкм/мин*
Стандартный раствор	16,0
Раствор, профильтрованный через фильтры:	
«Белая лента»	10,9
«Синяя лента»	9,5
Раствор с примесью 0,1 вес. %:	
окиси кремния	19,5
окиси алюминия	18,0
углерода	17,6
окиси железа	19,8

пройдя максимум, уменьшалась. Несколько опытов было проведено с целью оценки влияния чистоты растворов на скорость роста кристаллов хлористого калия. В этих опытах использовались растворы, профильтрованные через бумажные фильтры различной плотности и содержащие специально внесенные загрязнения в виде высокодисперсных окиси кремния, окиси алюминия, окиси железа и углерода. Результаты опытов приведены в табл. 1. С увеличением степени загрязнения раствора скорость роста кристалла возрастала. Этими опытами была подтверждена необходимость строгого воспроизведения условий приготовления и подготовки растворов.

Влияние добавок ПАВ на скорость роста кристаллов было определено для следующих солей: хлористого калия, хлористого аммония, бромистого калия, иодистого калия, сернокислого калия. Из числа ПАВ использовались, в основном, лишь те, которые оказывали влияние на качество кристаллов, получаемых при массовой кристаллизации [1]. Только для кристаллов хлористого калия и хлористого аммония, с целью сравнения, было оценено влияние на скорость их роста ПАВ, не изменяющих качества кристаллов (сульфонат, арквад 2НТ, октиловый спирт, жирная кислота C_9). Все опыты, за исключением опытов с сернокислым калием, проводились в условиях, указанных при описании методики эксперимента.

В опытах по росту кристаллов сернокислого калия температура насыщения раствора была повышена до 40° С, так как при переохлаждениях до 10° С скорость роста кристаллов сернокислого калия очень мала. Температура перегрева растворов сернокислого калия была равна 70° С. Данные о скорости роста и растворения кристаллов сернокислого калия относятся к грани $(10\bar{1})$, ориентированной параллельно потоку.

Результаты опытов приведены на рис. 5—9.

Полученные даные позволяют сделать некоторые заключения о механизме роста кристаллов. Поскольку зависимости скорости роста и растворения кристаллов от величины переохлаждения (перегрева) несимметричны, то, следовательно, скорость процесса кристаллизации не определяется скоростью диффузии кристаллизующегося вещества к растущей грани. В то же время, скорость роста грани зависит от ее ориентации по отношению к направлению потока раствора (рис. 2) и от содержания в растворе посторонних твердых примесей. Это дает основание для предположения о том, что скорость роста грани кристалла определяется частотой попадания на грань твердых примесей, которые играют роль инициатора образования двумерных зародышей так же, как, находясь в объеме пересыщенного раствора, они вызывают образование трехмерных зародышей.

Скорость роста грани кристалла обычно описывается формулами Фольмера:

$$\frac{dl}{dt} = Ae^{-\frac{a}{\Delta T}}$$

или Странского:

$$\frac{dl}{dt} = A\frac{1}{\Delta T^2}e^{-\frac{a}{\Delta T}}$$

где ΔT — переохлаждение раствора;

a — величина, пропорциональная периферийной энергии двумерного зародыша.

В области малых переохлаждений формула Странского дает практически линейный характер зависимости логарифма скорости роста от переохлаждения, как и формула Фольмера; наличие в первой из них величины $1/\Delta T^2$ в предэкспоненциальном множителе существенно не искажает линейность. Между тем, полученные нами зависимости скорости роста от переохлаждения в координатах $\lg dl/dt$; $1/\Delta T$, не являются линейными (рис. 10). Кроме того, при переохлаждениях, превышающих определенную величину, скорости

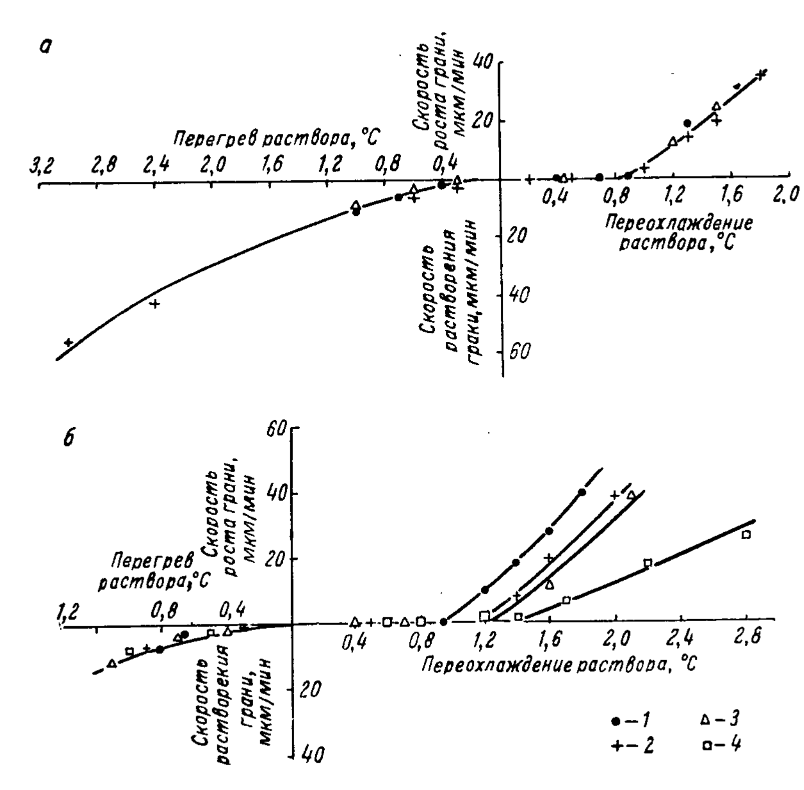


Рис. 5. Зависимость скорости роста (растворения) грани кристалла хлористого калия от величины переохлаждения (перегрева) растворов, содержащих:

а — не содержащих ПАВ; *б* — гексаметафосфат натрия (*1* — 0,001%; *2* — 0,005%; *3* — 0,010%; *4* — 0,025%).

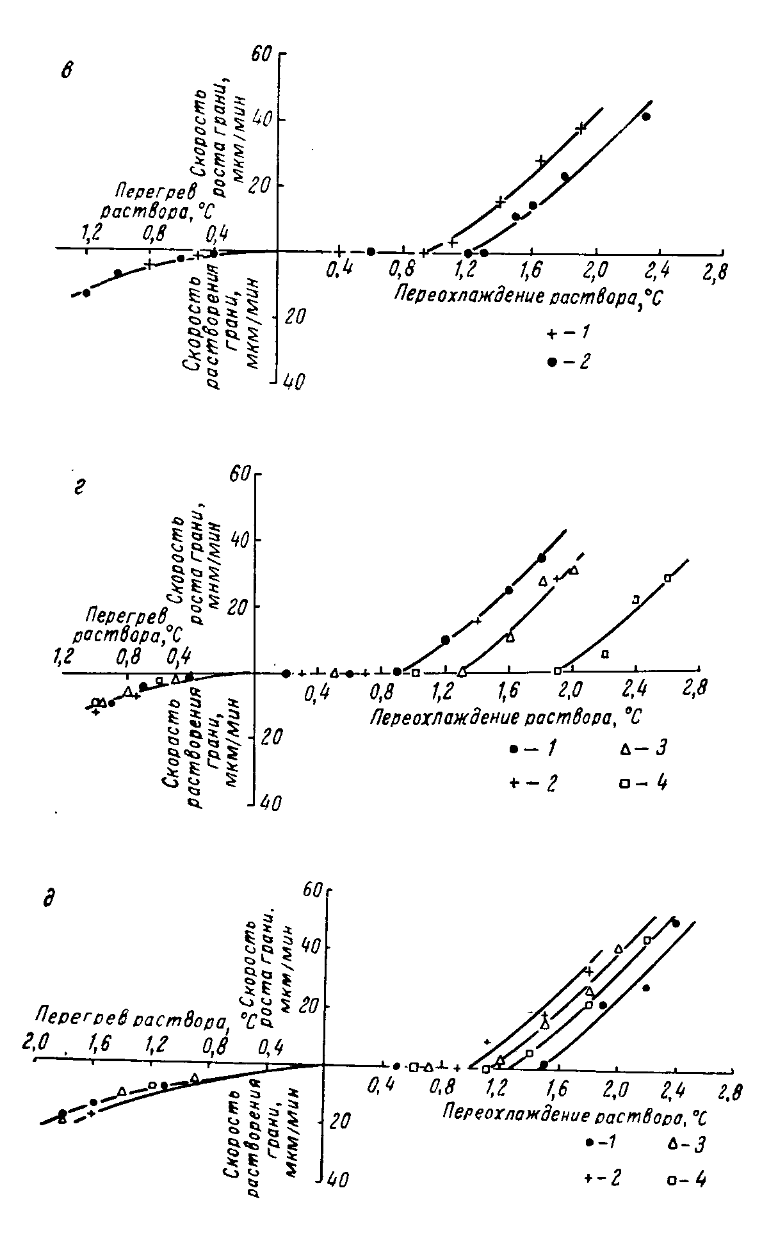


Рис. 5. Зависимость скорости роста (растворения) грани кристалла хлористого калия от величины переохлаждения (перегрева) растворов, содержащих:

в — полиакриламид (*1* — 0,001%; *2* — 0,010%); *г* — поливиниламин (*1* — 0,001%; *2* — 0,005%; *3* — 0,010%; *4* — 0,025%); *д* — октиловый спирт, жирную кислоту C_9, арквад 2НТ, сульфонат (*1* — сульфонат 0,01%; *2* — арквад 2НТ 0,01%; *3* — октиловый спирт 0,01%; C_9 — 0,01%);

Рис. 5. Зависимость скорости роста (растворения) грани кристалла хлористого калия от величины переохлаждения (перегрева) растворов, содержащих:

е — тетратиосульфатокадмиоат натрия (*1* — 0,001%; *2* — 0,010%); *ж* — поливиниламинпропилкарбоновую кислоту (*1* — 0,001%; *2* — 0,010%).

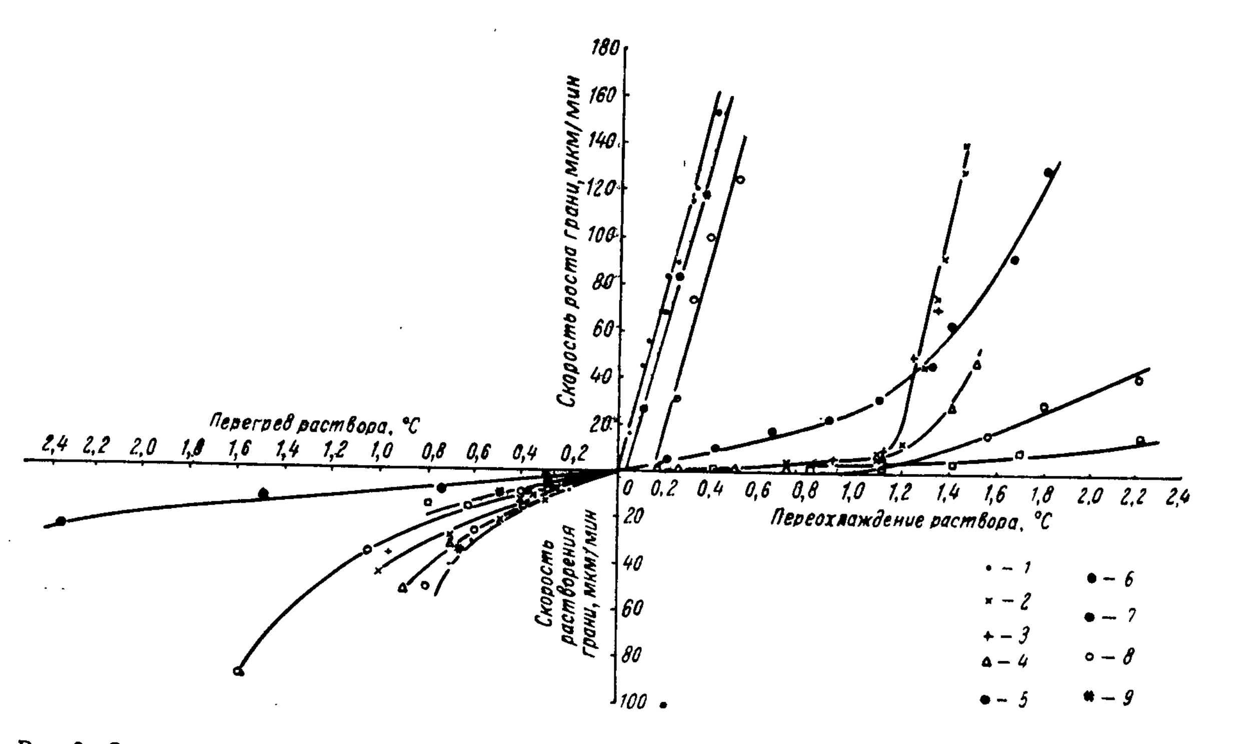


Рис. 6. Зависимость скорости роста (растворения) кристалла хлористого аммония от величины переохлаждения (перегрева) растворов, содержащих различные ПАВ:

1 — без добавок ПАВ; *2* — гексаметафосфат натрия 0,005 вес. %; *3* — гексаметафосфат натрия 0,01 вес. %; *4* — поливиниламин 0,005 вес. %; *5* — поливиниламин 0,01 вес. %; *6* — полиакриламид 0,01 вес. %; *7* — тетратиосульфатокадмиат натрия 0,01 вес. %; *8* — сульфонат 0,01 вес. %; *9* — жирная кислота C_9 0,01 вес. %.

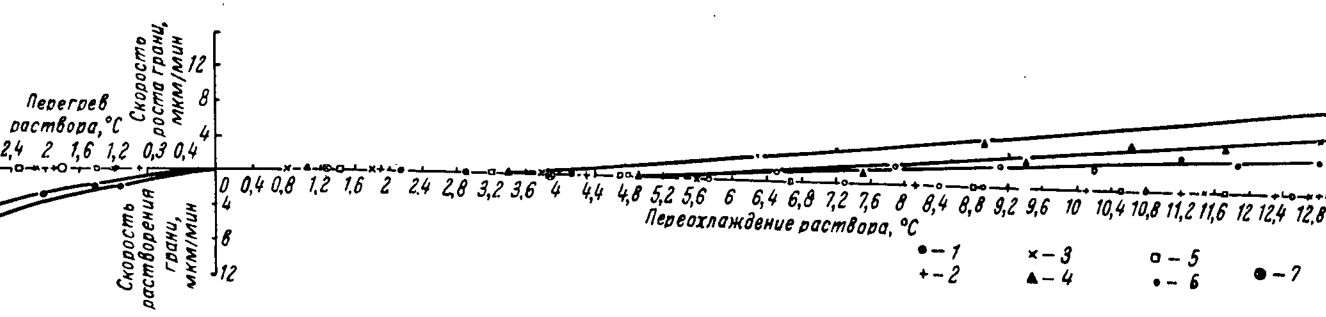


Рис. 7. Зависимость скорости роста (растворения) грани кристалла сернокислого калия от величины переохлаждения (перегрева) растворов, содержащих различные ПАВ:

1 — без добавок ПАВ; *2* — сульфанол 0,01 вес. %; *3* — сульфанол 0,05 вес. %; *4* — сульфанол 0,001 вес. %; *5* — гексаметафосфат натрия 0,01 вес. %; *6* — полиакриламид 0,01 вес. %; *7* — Duponol WA 0,01 вес. %.

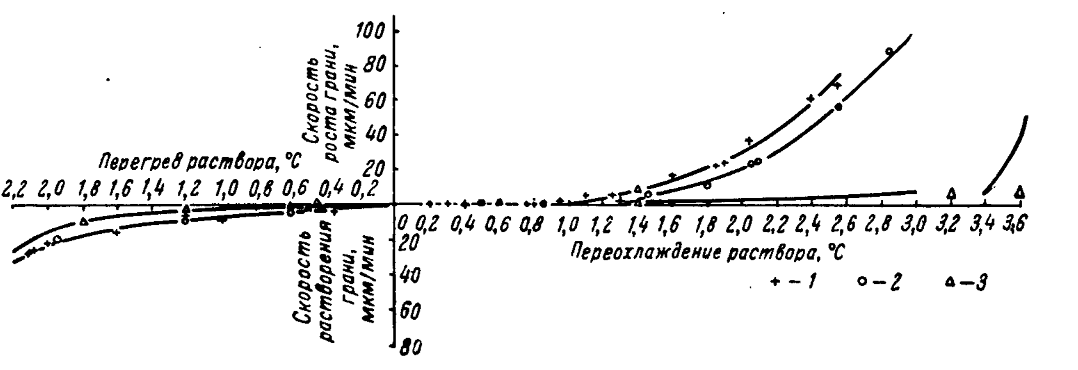


Рис. 8. Зависимость скорости роста (растворения) грани кристалла бромистого калия от величины переохлаждения (перегрева) растворов, содержащих поливиниловый спирт:

1 — без добавок ПАВ; *2* — поливиниловый спирт 0,01 вес. %; *3* — поливиниловый спирт 0,001 вес. %.

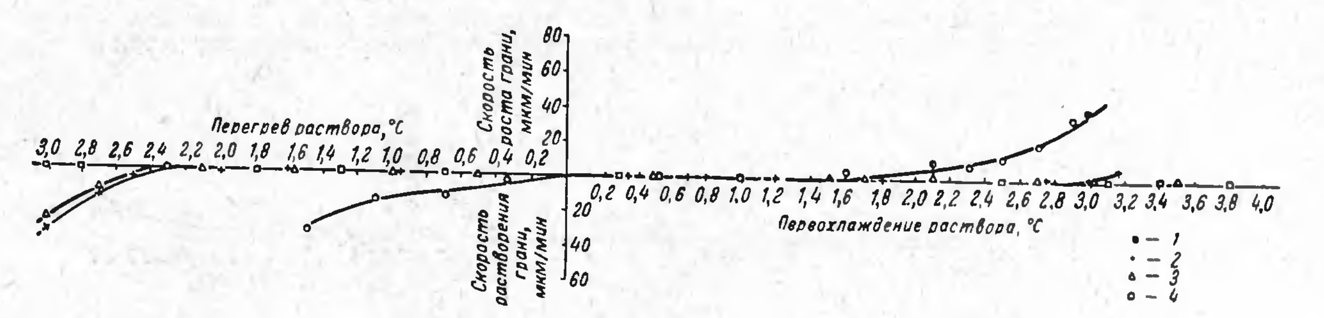


Рис. 9. Зависимость скорости роста (растворения) грани кристалла иодистого калия от величины переохлаждения (перегрева) растворов, содержащих поливиниловый спирт:

1 — без добавок ПАВ; *2* — поливиниловый спирт 0,0005 вес. %; *3* — поливиниловый спирт 0,001 вес. %; *4* — поливиниловый спирт 0,005 вес. %.

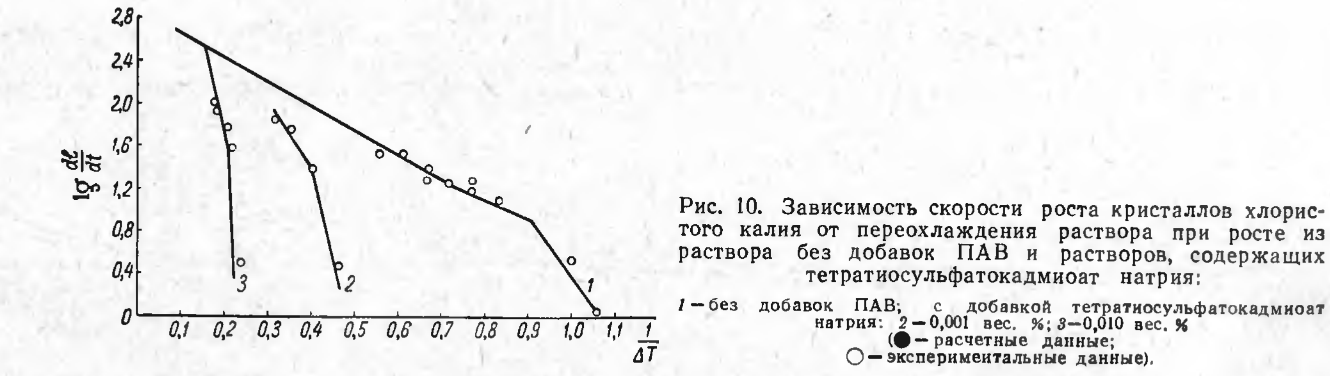
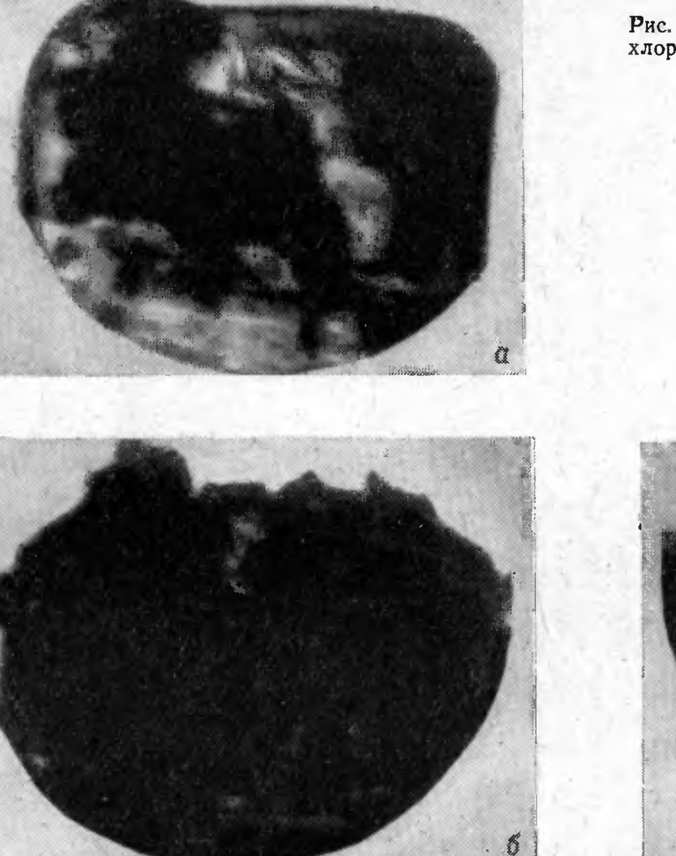


Рис. 10. Зависимость скорости роста кристаллов хлористого калия от переохлаждения раствора при росте из раствора без добавок ПАВ и растворов, содержащих тетратиосульфатокадмиоат натрия:

1 — без добавок ПАВ; с добавкой тетратиосульфатокадмиоат натрия: *2* — 0,001 вес. %; *3* — 0,010 вес. % (● — расчетные данные; ○ — экспериментальные данные).



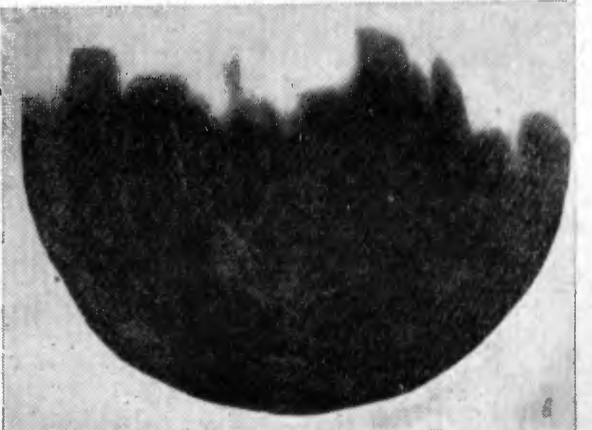


Рис. 11. Проекция фронта роста грани кристалла хлористого калия на плоскость, нормальную к направлению роста при переохлаждении:

а — 0,7 *град*; *б* — 1,3 *град*; *в* — 1,8 *град*.

роста граней становятся больше скоростей их растворения при равных величинах перегрева. При кристаллизации хлористого аммония это имеет место практически при любой величине переохлаждения, при кристаллизации хлористого калия — при переохлаждениях выше 1,3 *град* и т. д. Следовательно, при определенных величинах переохлаждений и соответствующих им скоростях роста фактическая поверхность растущей грани превышает величину ее проекции на плоскость нормальную к направлению роста. Действительно, как видно из рис. 11, растущая грань кристалла при этих условиях не является плоской, на ней образуются значительные выступы и неровности. Это явление, как и отклонение экспериментальной зависимости скорость роста — переохлаждение от соответствующих теоретических зависимостей, предложенных Фольмером и Странским, — может быть объяснено переходом от мононуклеарного режима роста грани к полинуклеарному при определенной скорости роста [2].

Если двумерные зародыши возникают при встрече активных твердых примесей с гранью кристалла, то частота их образования может быть записана как:

$$J = L^2 N \left(1 - e^{-\nu\tau}\right) \tag{1}$$

где L — линейный размер грани;
N — поток твердых примесей в направлении, нормальном к растущей грани;
ν — частота образования двумерных зародышей у частицы твердой примеси, находящейся на грани кристалла;
τ — время пребывания частицы твердой примеси на грани кристалла.

При малых значениях показателя $\nu\tau$, что, по-видимому, справедливо при малых переохлаждениях, формула (1) может быть упрощена:

$$J = L^2 N \nu\tau = L^2 N\tau \frac{A}{\Delta T^2} e^{-\frac{a}{\Delta T}} \tag{2}$$

Скорость роста грани при мононуклеарном режиме роста:

$$\frac{dl}{dt} = L^2 N\tau\delta \frac{A}{\Delta T^2} e^{-\frac{a}{\Delta T}} \tag{3}$$

При полинуклеарном режиме роста за время прорастания зародыша на всю грань на ней успевают возникнуть новые зародыши; при этом скорость роста грани будет равна:

$$\frac{dl}{dt} = \frac{L^2 N\tau\delta A}{n\Delta T^2} e^{-\frac{a}{\Delta T}} \tag{4}$$

где a — величина, пропорциональная периферийной энергии двумерного зародыша, образующегося у частицы твердой примеси на грани кристалла;

δ — толщина двумерного зародыша;
n — количество двумерных зародышей, достаточное для заполнения нового слоя на грани кристалла при полинуклеарном росте.

Период между последовательным образованием двумерных зародышей равен:

$$\Delta\tau = \frac{\Delta T^2}{L^2 N\tau A} e^{\frac{a}{\Delta T}} \tag{5}$$

Прирост размера двумерного зародыша за это время составит:

$$\Delta l = 2b\Delta\tau\Delta T = \frac{2b\Delta T^3}{L^2 N\tau A} e^{\frac{a}{\Delta T}} \tag{6}$$

где b — скорость распространения двумерного зародыша по грани при переохлаждении равном единице.

Для оценки количества двумерных зародышей, образующихся за время распространения нового слоя на грани, можно принять, что их суммарная поверхность равна площади грани:

$$\Delta l^2 + (2\Delta l)^2 + \ldots + (n\Delta l)^2 = L^2 \tag{7}$$

Отсюда

$$\frac{n(n+1)(2n+1)}{6} = \left(\frac{L}{\Delta l}\right)^2 \tag{8}$$

и, с достаточной степенью приближения:

$$n + 0{,}5 \approx 3^{1/3}\left(\frac{L}{\Delta l}\right)^{2/3} \tag{9}$$

Из уравнений (6) и (9) следует, что число зародышей, необходимых для заполнения грани при полинуклеарном росте равно:

$$n \cong 3^{1/3} \frac{L^2}{\Delta T^2}\left(\frac{N\tau A}{2b}\right)^{2/3} e^{-2/3 \cdot \frac{a}{\Delta T}} - 0{,}5 \tag{10}$$

При больших значениях n можно принять

$$n \cong 3^{1/3} \frac{L^2}{\Delta T^2}\left(\frac{N\tau A}{2b}\right)^{2/3} e^{-2/3 \cdot \frac{a}{\Delta T}} \tag{11}$$

Скорость полинуклеарного роста грани при этом условии будет равна:

$$\frac{dl}{dt} = \left(\frac{2^2}{3}\right)^{1/3} (N\tau A)^{1/3} (\delta b)^{2/3} e^{-\frac{1}{3} \cdot \frac{a}{\Delta T}} \tag{12}$$

Таким образом, скорость роста грани в общем виде описывается уравнением (4); при мононуклеарном росте величина n, входящая в это уравнение, равна единице, при полинуклеарном она определяется формулой (10); при большом числе зародышей, образующихся на грани за время прорастания слоя, скорость ее роста определяется уравнением (12).

Применительно к полученным зависимостям были обработаны данные по скорости роста грани кристаллов хлористого калия из растворов, не содержащих добавок ПАВ, и из растворов, содержащих 0,001 и 0,01 вес.% тетратиосульфатокадмиоата натрия.

В результате обработки данных получены следующие зависимости, характеризующие рост кристаллов хлористого калия из раствора без добавок ПАВ:

$$\lg \frac{dl}{dt} = 7{,}303 - 6{,}911 \frac{1}{\Delta T} - 2 \lg \Delta T - \lg n$$

$$\lg (n + 0{,}5) = 4{,}423 - \frac{2}{3} \cdot 6{,}911 \frac{1}{\Delta T} - 2 \lg \Delta T$$

При содержании тетратиосульфатокадмиоата натрия 0,001 вес.%:

$$\lg \frac{dl}{dt} = 11{,}405 - 22{,}534 \frac{1}{\Delta T} - 2 \lg \Delta T - \lg n$$

$$\lg (n + 0{,}5) = 7{,}115 - 22{,}534 \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{\Delta T} - 2 \lg \Delta T$$

При содержании тетратиосульфатокадмиоата натрия 0,01 вес.%:

$$\lg \frac{dl}{dt} = 15{,}093 - 58{,}517 \frac{1}{\Delta T} - 2 \lg \Delta T - \lg n$$

$$\lg (n + 0{,}5) = 9{,}598 - 58{,}517 \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{\Delta T} - 2 \lg \Delta T$$

Графики полученных зависимостей приведены на рис. 10.

Значения коэффициентов, входящих в формулы (4), (10) и (12), даны в табл. 2.

Таблица 2

Значения коэффициентов a, $b\delta$, $N\tau\delta A$ при росте кристаллов хлориотого калия из раствора. Температура насыщения раствора 30° С

Характеристика раствора		a, *град*	$b\delta$, $\frac{см^2}{сек \cdot град}$	$N\tau\delta A$, $\frac{(град)^2}{см \cdot сек}$
Без добавок ПАВ		15,91	$L \cdot 6{,}733 \cdot 10^{-6}$	$\frac{33{,}50}{L^2}$
С добавкой тетратиосульфатокадмиоат натрия, вес. %	0,001	51,89	$L \cdot 7{,}798 \cdot 10^{-6}$	$\frac{4{,}236 \cdot 10^5}{L^2}$
	0,010	134,7	$L \cdot 7{,}192 \cdot 10^{-6}$	$\frac{2{,}061 \cdot 10^9}{L^2}$

Переход от мононуклеарного к полинуклеарному режиму роста происходит: в чистом растворе при переохлаждении, равном

1,1 *град*; в растворе, содержащем 0,001 и 0,01 вес.% тетратиосульфатокадмиоата натрия — при переохлаждениях равных, соответственно, 2,4 и 4,8 *град*.

Из приведенных в табл. 2 данных следует, что при росте кристалла хлористого калия в присутствии тетратиосульфатокадмиоата натрия значительно возрастает периферийная энергия двумерного зародыша, образующегося у частицы примеси, что можно объяснить ее дезактивацией вследствие адсорбции добавки. Комплекс $b\delta$ остается практически неизменным и, так как маловероятно наличие обратной пропорциональности между изменениями b и δ, эти величины в отдельности, по-видимому, также постоянны. Значительно возрастает комплекс $(N\tau\delta A)$; причины этого неясны; возможно, в присутствии добавки возрастает адгезия твердой примеси к грани кристалла и благодаря этому увеличивается длительность ее контакта с гранью.

В присутствии добавок других ПАВ возникают аналогичные, более или менее значительные, изменения. Как правило замедление скорости роста кристаллов вызывают те ПАВ, которые повышают устойчивость пересыщенных растворов [3]. Это также служит доказательством того, что в обоих случаях влияние ПАВ проявляется косвенно — через их действие на твердые примеси, содержащиеся в растворе.

Образование неровностей и выступов на грани при полинуклеарном росте происходит вследствие неравномерности распределения двумерных зародышей по поверхности грани. Степень этой неравномерности можно определить в принципе так же, как и частоту совершения событий при повторных испытаниях. Однако в данном случае вид распределения чрезвычайно усложняется, так как вследствие роста двумерных зародышей вероятности совершения различных вариантов одного события, например, наслоения друг на друга m зародышей, неодинаковы. Поэтому для характеристики степени неравномерности распределения зародышей ограничимся ее приближенной оценкой. Процесс роста грани можно рассматривать как процесс циклический с периодом, равным длительности прорастания зародыша на всю грань: $\frac{L}{\Delta l} \Delta\tau$. Зародыши, образующиеся в течение этого периода, распределяются неравномерно с частичным наслоением зон роста друг на друга. Число наслоений на каком-то участке будет максимально, так что на этом уровне заполнение грани произойдет в результате прорастания одного зародыша. К концу периода $\frac{L}{\Delta l} \Delta\tau$ восстанавливается исходное положение. Количество зародышей, образующихся за цикл, равно $N = \frac{L}{\Delta l}$; количество зародышей, достаточное для заполнения грани, равно, согласно уравнения (9),

$$n \cong 3^{1/3} \left(\frac{L}{\Delta l}\right)^{2/3} - 0{,}5$$

Следовательно, взаимосвязь между числом зародышей, образующихся за цикл, и их числом, достаточным для заполнения грани, такова:

$$n \cong 3^{1/3} (N)^{2/3} - 0{,}5$$

Вероятность образования в цикле наслоения из m зародышей:

$$P_m = C_N^m \left(\frac{1}{n}\right)^m \left(1 - \frac{1}{n}\right)^{n-m}$$

Эта вероятность равна доле циклов, в которых имеет место наслоение с кратностью m. Так, при росте кристаллов хлористого калия из раствора без добавок ПАВ, переохлажденного на $\sim 1{,}4$ *град*, $N=10$; $n=6{,}19$, и процент циклов, в которых имеет место двух-, трех-, четырех- и пятикратное перекрытие одновременно растущих слоев, равен, соответственно 28,7; 14,7; 5,0 и 1,2.

Важной в практическом плане особенностью роста кристаллов в присутствии ряда ПАВ является то, что в этом случае достигаются бóльшие скорости роста без образования зародышей кристаллов в объеме раствора, чем при росте из растворов, не содержащих ПАВ. Так, максимальная скорость роста кристалла хлористого калия из чистого раствора составляет ~ 35 *мкм/мин*, в присутствии добавóк полиакриламида достигается скорость ~ 43 *мкм/мин*, тетратиосульфатокадмиоата натрия ~ 118 *мкм/мин*; поливиниламинопропилкарбоновой кислоты ~ 55 *мкм/мин* и т. д. Следовательно, в присутствии ПАВ образование новых центров кристаллизации тормозится в большей степени, чем рост кристаллов, что объясняет увеличение среднего размера кристаллов при кристаллизации из растворов, содержащих ПАВ.

ВЫВОДЫ

1. Скорость роста грани кристалла зависит от частоты подхода к грани активных твердых примесей, инициирующих образование двумерных зародышей.

2. При повышении переохлаждения раствора происходит переход от мононуклеарного к полинуклеарному режиму роста, что характеризуется изменением угла наклона характеристики скорости роста в координатах $\lg dl/dt$, $1/\Delta T$ и образованием на фронте роста неровностей и выступов.

3. При переохлаждениях, превышающих определенную величину, скорость роста грани становится больше скорости ее растворения при равной величине перегрева, что можно объяснить усложнением рельефа фронта роста.

4. Поверхностно-активные вещества, повышающие устойчивость пересыщенных растворов, уменьшают скорость роста кристаллов, что свидетельствует об общности механизма их действия в обоих случаях, заключающегося в пассировании твердых примесей.

5. В присутствии ряда ПАВ достигаются более высокие скорости роста кристаллов без образования зародышей кристаллов в объеме раствора, чем при росте из растворов, не содержащих ПАВ.

6. Введение ряда ПАВ в раствор вызывает значительное повышение периферийной энергии двумерных зародышей, образующихся у твердых примесей, что можно объяснить пассивированием твердых примесей.

Литература

1. В. И. Панов, А. Н. Новиков, В. А. Присяжнюк, настоящий сборник, стр. 89.
2. A. E. Nielson, Kinetics of precipitation, Pergamon press, 1964.
3. В. И. Панов, А. Н. Новиков, В. А. Присяжнюк, настоящий сборник, стр. 72.

К ОЦЕНКЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПАВ В ПРОЦЕССЕ КАРБОНИЗАЦИИ ПРОИЗВОДСТВА КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЫ

В. И. Панов, А. Н. Новиков, В. А. Присяжнюк

Изучено влияние добавок поливиниламина, полиакриламида, гексаметафосфата натрия на качество кристаллов бикарбоната натрия, получаемых в процессе карбонизации аммонизированного рассола. Присутствие в карбонизуемом растворе этих веществ способствует образованию прочных сферических поликристаллов бикарбоната натрия.

Наличие ПАВ в карбонизуемом растворе приводит к снижению скорости и конечной степени карбонизации системы (около 1,5%). Снижение выхода обусловливается в основном возрастанием пересыщения по бикарбонату натрия.

Качество кристаллов бикарбоната натрия, полученного на стадии карбонизации аммиачно-содового производства, определяет технологические условия проведения этого процесса и, прежде всего — режим работы зоны начала образования кристаллов и режим работы зоны охлаждения суспензии. Длительным опытом эксплуатации карбонизационных колонн установлено, что для получения хорошо фильтрующейся бикарбонатной суспензии необходимо поддерживать максимально возможную температуру в зоне завязки кристаллов, не допускать повышения концентрации CO_2 в выходящем из колонны газе выше определенного уровня и резкого охлаждения суспензии на входе в зону охлаждения колонны. Эти легко контролируемые показатели дают косвенную оценку основных факторов, определяющих получение качественных кристаллов, — пересыщения раствора бикарбонатом натрия и скорости его кристаллизации в тех зонах, где они достигают максимального значения. Величина максимально допустимых значений пересыщения определяет как предельную производительность существующих типов карбонизационных колонн, так и возможности изменения их конструкции с целью интенсификации процессов абсорбции CO_2 и охлаждения.

Интересно проверить возможность использования добавок ПАВ с целью повышения устойчивости пересыщенных растворов, образующихся в процессе карбонизации аммонизированного рассола, и улучшения качества получаемых кристаллов.

Ранее было установлено *, что качество кристаллов бикарбоната натрия улучшается при наличии в растворе некоторых ПАВ: полиакриламида, поливиниламина, гексаметафосфата натрия, полифосфата натрия. Настоящая работа посвящена более детальному изучению влияния указанных ПАВ на показатели процесса карбонизации, что необходимо для оценки целесообразности их применения в этом процессе.

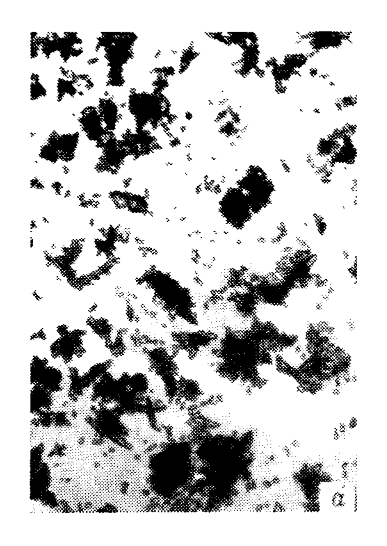
Определение влияния ПАВ на качество кристаллов бикарбоната натрия, образующихся при карбонизации аммиачно-соляного раствора, производилось по следующей методике.

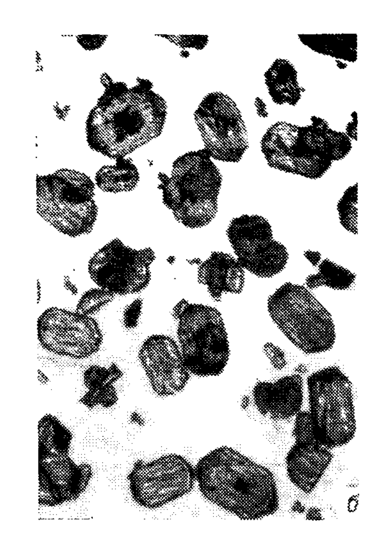
Определенный объем аммонизированного рассола, содержащего 4,5 *г-мол/л* хлористого натрия, 0,5 *г-мол/л* бикарбоната аммония и 4,5 *г-мол/л* аммиака, помещался в термостатированный сосуд и карбонизовался барботирующим углекислым газом, подаваемым из баллона через систему стабилизации расхода, состоящую из маностата и реометра. Длительность карбонизации составляла 60 *мин*. Температура карбонизуемого раствора была равна 50° С. После окончания карбонизации определялся состав маточного раствора суспензии (содержание общего и связанного аммиака, хлора, CO_2), предельная степень сгущения полученной суспензии, оцениваемая величиной весового отношения твердой фазы к жидкой (Т : Ж), и средний размер кристаллов $NaHCO_3$. При проведении

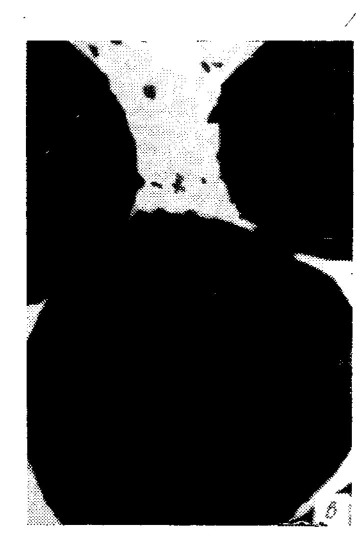
Влияние содержания в карбонизуемом растворе полиакриламида, поливиниламина, гексаметафосфата натрия на качество получаемых кристаллов бикарбоната натрия

Добавляемое ПАВ	Содержание ПАВ в растворе, вес. %	Длительность карбонизации до появления кристаллов, *мин*	Отношение Т : Ж в сгущенной суспензии	Средний размер кристаллов, *мкм*
Гексаметафосфат натрия	0,0000	25	0,92	400
	0,0005	37	1,39	850
	0,0010	10	0,58	105
Полиакриламид	0,0005	10	0,49	85
	0,0010	12	0,65	150
	0,0050	15	0,75	170
	0,0100	20	0,81	190
	0,0250	25	0,85	180
Поливиниламин	0,0005	15	0,68	100
	0,0010	18	1,20	500
	0,0050	30	1,82	750
	0,0100	42	1,30	800

* В. И. Панов, А. Н. Новиков, авт. свид. 208699 17. I. 1968.







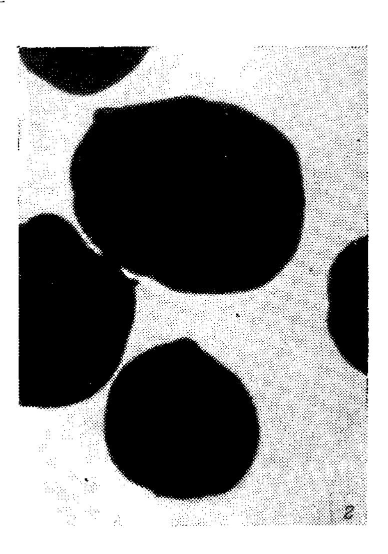


Рис. 1. Кристаллы бикарбоната натрия, полученного без добавок ПАВ и в присутствии некоторых ПАВ:

а — без добавок ПАВ; *б* — в присутствии 0,001 вес. % полиакриламида; *в* — в присутствии 0,025 вес. % полиакриламида; *г* — в присутствии 0,001 вес. % поливиниламина.

опытов фиксировалась также длительность периода от начала карбонизации до момента появления кристаллов $NaHCO_3$ в растворе. По описанной методике была проведена серия опытов с растворами без добавок ПАВ и растворами, содержащими различные количества ПАВ. Результаты опытов приведены в таблице; изменение кристаллов бикарбоната натрия, обусловленное присутствием ПАВ, иллюстрируется рис. 1.

Данные таблицы показывают, что при карбонизации растворов с добавкой ПАВ образуются более крупные кристаллы, однако наблюдается значительная задержка начала процесса кристаллизации. Было отмечено также уменьшение выхода кристаллов при наличии ПАВ в растворе. Причиной этих явлений может быть повышение устойчивости пересыщенных бикарбонатом натрия растворов и уменьшение скорости абсорбции CO_2. Последнее может быть как непосредственным следствием наличия ПАВ в растворе, так и результатом возрастания пересыщения раствора $NaHCO_3$ и связанного с этим увеличения парциального давления CO_2 над раствором.

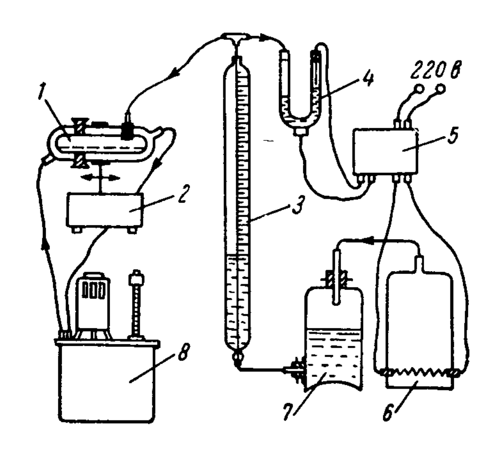


Рис. 2. Схема установки для изучения кинетики карбонизации:

1 — термостатируемый сосуд; *2* — колбовстряхиватель; *3* — газомерная бюретка; *4* — контактный манометр-датчик; *5* — реле; *6* — емкость с электронагревателем; *7* — уравнительный сосуд; *8* — термостат.

Для оценки возможной величины снижения выхода бикарбоната натрия и выяснения причин этого явления было проверено влияние присутствия ПАВ в аммонизированном рассоле на кинетику его карбонизации. В этой серии опытов конечная степень карбонизации системы* и длительность процесса карбонизации были близки к таковым в условиях производства.

Методика проведения опытов была следующей: 10 *мл* раствора, содержащего 4,3 *г-мол/л* хлористого натрия, 0,6 *г-мол/л* бикарбоната аммония и 4,5 *г-мол/л* аммиака, карбонизовались в термостатированном сосуде *1* (рис. 2), установленном на колбовстряхивателе 2.

---

* Степенью карбонизации системы называется отношение общего количества поглощенной раствором двуокиси углерода, выраженного в *г-экв* иона CO_3^{2-}, к количеству *г-мол* содержащегося в растворе общего аммиака:

$$R = \frac{[CO_2] + 2\,[NH_3]_{связ}}{[NH_3]_{общ}}$$

Углекислый газ поступал в термостатируемый сосуд-карбонатор из газомерной бюретки *3*. Стабилизация давления углекислого газа над карбонизуемым раствором осуществлялась с помощью системы, состоящей из уравнительного сосуда *7*, компенсирующей емкости с нагревателем *6*, реле *5* и контактного манометра-датчика *4*. Система обеспечивала постоянство давления с колебаниями $\pm 9{,}807$ *н/м*^{2}. Абсолютная величина давления была равна барометрическому давлению. Карбонизация велась в течение 80 *мин*

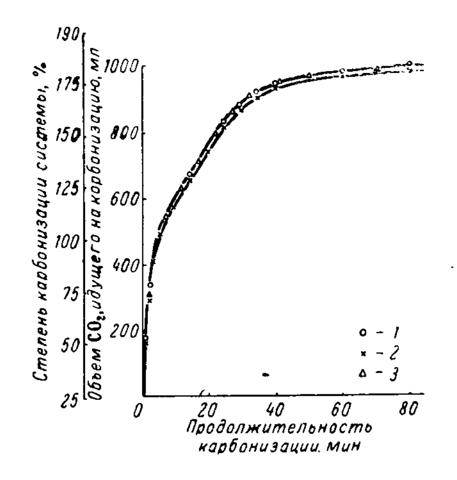


Рис. 3. Изменение количества поглощенного углекислого газа и степени карбонизации системы при карбонизации аммиачно-соляного раствора без добавок ПАВ и в присутствии поливиниламина (в вес. %):

1 — 0,000; *2* — 0,005; *3* — 0,010.

Рис. 4. Изменение количества поглощенного углекислого газа и степени карбонизации системы при карбонизации аммиачно-соляного раствора без добавок ПАВ и в присутствии гексаметафосфата натрия (в вес. %):

1 — 0,000; *2* — 0,005; *3* — 0,010.

при температуре карбонизуемого раствора, равной 30° С. Изменение во времени количества поглощенного углекислого газа определялось по шкале газомерной бюретки *3*. Перед началом опыта сосуд-карбонатор продувался углекислым газом.

Согласно описанной методике, были проведены опыты по карбонизации растворов без добавок ПАВ и растворов, содержащих гексаметафосфат натрия и поливиниламин в количествах 0,005 и 0,0100 вес.%. Изменение во времени количества поглощенного углекислого газа и степени карбонизации системы, зарегистрированное в этих опытах, показано на рис. 3, 4.

Из данных рис. 3 и 4 следует, что присутствие ПАВ приводит к некоторому снижению скорости абсорбции CO_2 в середине процесса — в области начала кристаллизации бикарбоната натрия, причем при добавке гексаметафосфата натрия это снижение более значительно. К концу процесса карбонизации различие

в количестве поглощенного углекислого газа сглаживается и составляет менее 1,5%.

Содержание связанного аммиака в растворе, соответствующее количеству выделившегося бикарбоната натрия, после 80 *мин* карбонизации составило для растворов без добавок ПАВ 3,52 *г-экв/л*, для растворов, содержащих 0,005 и 0,010 вес.% поливиниламина, соответственно, 3,29 и 3,35 *г-экв/л* и для растворов, содержащих 0,005 и 0,010 вес.% гексаметафосфата натрия, соответственно 3,40 и 3,25 *г-экв/л*. Таким образом, содержание связанного аммиака в маточном растворе вследствие ввода добавок ПАВ понизилось на $0{,}12 \div 0{,}27$ *г-экв/л*.

Известно, что уменьшение степени карбонизации системы на 1% вызывает уменьшение содержания связанного аммиака как в равновесных условиях, так и в условиях производственного процесса примерно на 0,028 *г-экв/л*. Следовательно, в результате понижения степени карбонизации системы, при проведении процесса с добавками ПАВ, на 1,5% уменьшение содержания связанного аммиака составляет 0,042 *г-экв/л*. Дополнительное понижение содержания связанного аммиака в присутствии ПАВ на $0{,}078 \div 0{,}228$ *г-экв/л* обусловлено увеличением пересыщения раствора бикарбонатом натрия.

Компенсировать понижение выхода бикарбоната натрия в присутствии ПАВ можно, по-видимому, путем изменения технологического режима карбонизации. Например, поскольку в присутствии ПАВ повышается устойчивость пересыщенных растворов, возможна более глубокая предкарбонизация раствора, повышение скорости карбонизации в верхней части колонны. Возможность применения ПАВ следует также учитывать при разработке более интенсивной аппаратуры карбонизации.

ВЫВОДЫ

1. В присутствии поливиниламина (0,001—0,01 вес.%) и гексаметафосфата натрия (0,0005—0,001 вес.%) наблюдается значительное улучшение качества кристаллов бикарбоната натрия. Качество кристаллов возрастает при увеличении содержания этих ПАВ в растворе. В присутствии полиакриламида (0,0005 вес.%) отмечено ухудшение качества кристаллов бикарбоната натрия. Дальнейшее увеличение содержания полиакриламида в растворе до 0,025 вес.% приводит к улучшению качества кристаллов.

Добавки полиакриламида, поливиниламина, гексаметафосфата натрия способствуют, как правило, образованию прочных сферических поликристаллов бикарбоната натрия.

2. В присутствии указанных ПАВ пересыщение раствора бикарбонатом натрия в процессе карбонизации возрастает, особенно значительно — в момент начала кристаллизации.

3. При наличии ПАВ в карбонизуемом растворе несколько снижается скорость и конечная степень карбонизации системы, а также выход бикарбоната натрия; снижение выхода обусловлено как уменьшением степени карбонизации системы, так и, в основном, возрастанием пересыщения раствора по бикарбонату натрия.

4. Применение ПАВ в процессе карбонизации может быть полезным только при отработке изменений технологического режима, позволяющих компенсировать понижение выхода бикарбоната натрия.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ SO_4^{2-} В ДИСТИЛЛЕРНОЙ ЖИДКОСТИ СОДОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

В. А. Присяжнюк, А. Н. Новинов, А. И. Посторонно, Я. Е. Махновский

Разработан метод количественного определения содержаиия сульфата кальция в дистиллерной жидкости содового производства в присутствии добавок поверхностно-активных веществ.

Анализ основан на экстракционном определении конечной точки титроваиия; позволяет за 15—20 *мин* определить содержание SO_4^{2-} с точностью ±1,3% при доверительной вероятности 0,99.

Каждая конкретная система накладывает специфические трудности на анализ составляющих ее компонентов, иногда делая совершенно неприменимыми общеизвестные и закрепленные практикой методы анализа.

В своей работе мы встретились с необходимостью определения пересышения по сульфату кальция в дистиллерной жидкости содового производства как следствия введенных добавок ПАВ. (Внесение в дистиллерную жидкость незначительных добавок некоторых органических веществ приводит к весьма высоким устойчивым пересыщениям по сульфату кальция.)

Трудности в анализе SO_4^{2-} вызывались многокомпонентностью анализируемой системы и наличием в дистиллерном растворе добавок ПАВ.

Примерный состав дистиллерного раствора содового производства (в *г-экв/л*):

$CaCl_2$	2,45	NaCl	1,05
$Ca(OH)_2$	0,04	SO_4^{2-}	0,05

Классический метод анализа SO_4^{2-} путем весового его определения в виде $BaSO_4$ развивается и совершенствуется и в наше время.

Применение замораживания осадка [1], осаждение в этиловом спирте и промывка летучими растворителями [2] сделали процесс получения осадка $BaSO_4$, готового к взвешиванию, быстрым и удобным, не снизив точности этого анализа. Однако для нас этот метод оказался неприемлемым, так как осаждение $BaSO_4$ в водно-

спиртовой среде в присутствии значительных количеств Ca^{2+} невыполнимо [3], а осаждение $BaSO_4$ количественно из водного раствора невозможно из-за присутствия добавок ПАВ, приводящих к измельчению осадка и созданию устойчивых пересыщений по сернокислому барию и, как следствие, к потерям SO_4^{2-} на фильтре.

Неприемлем оказался и турбидиметрический метод анализа, заключающийся в осаждении SO_4^{2-} в виде $BaSO_4$ и определении его концентрации по интенсивности света, прошедшего через суспензию [4].

Присутствие в анализируемом растворе поверхностно-активных веществ вызывает изменение формы и размера кристаллов $BaSO_4$, что нарушает линейность зависимости интенсивности прошедшего через взвесь света от концентрации SO_4^{2-} в анализируемом растворе.

Описанный в литературе [5] метод определения SO_4^{2-} титрованием в водно-ацетоновой среде с дитизоном в качестве индикатора оказался непригоден из-за высоких концентраций Cl^- и Ca^{2+} в анализируемом растворе.

В результате критического рассмотрения применимости ряда методов нами был найден и разработан удобный и довольно быстрый метод анализа SO_4^{2-} в дистиллерной жидкости содового производства, основанный на комплексометрическом титровании избытка Pb^{2+} после осаждения SO_4^{2-} в виде $PbSO_4$, с экстракционным определением конечной точки [6].

Дитизон [7] образует с Pb^{2+} прочный комплекс. Константа устойчивости дитизоната свинца равна $1{,}43 \cdot 10^{16}$; растворимость комплекса в воде, насыщенной четыреххлористым углеродом, $3 \cdot 10^{-9}$ *моль/л*; растворимость в четыреххлористом углероде, насыщенном водой $(5{,}7 \pm 0{,}1) 10^{-6}$ *моль/л*.

Константа распределения дитизоната свинца в системе четыреххлористый углерод — вода составляет $2 \cdot 10^3$. При $pH = 7{,}5 \div 11{,}5$ из водного раствора, содержащего $1{,}2 \cdot 10^{-5}$ *г-ат/л* свинца, извлекается однократной экстракцией равным объемом CCl_4 99% свинца [8].

Дитизон, дифенилтиокарбазон, весьма мало растворим в воде при нейтральной или кислой реакции среды, растворимость его в четыреххлористом углероде на четыре порядка выше.

В сильно щелочной среде дитизон образует растворимые в воде соли щелочных и щелочноземельных металлов. Чтобы убедиться, что Ca^{2+} и Cl^- не мешают определению Pb^{2+}, точнее, не экстрагируются в четыреххлористый углерод, был проведен следующий эксперимент.

10 *мл* раствора дитизона в четыреххлористом углероде взбалтывались в делительной воронке с 10 *мл* дистиллерной жидкости при $pH = 8{,}5$.

Определялась концентрация Cl^- (меркуриметрически) и Ca^{2+} (титрованием избытка Na_2CO_3 после осаждения Ca^{2+} в виде

$CaCO_3$) в дистиллерной жидкости и в водной фазе делительной воронки.

Содержание Cl^- и Ca^{2+} в дистиллерной жидкости после соприкосновения с CCl_4 не изменилось. Таким образом, свинец экстрагируется в четыреххлористый углерод в виде дитизоната избирательно, и компоненты дистиллерного раствора определению его содержания в экстракте мешать не могут.

При осаждении сульфат-иона ионом Pb^{2+} возможно неполное осаждение за счет образования пересыщенных растворов. Для снижения растворимости сульфата свинца применен этиловый спирт.

Результаты анализа избытка Pb^{2+} в фильтрате после осаждения SO_4^{2-} из водного раствора и 50% спирта приведены в табл. 1.

Таблица 1

Растворитель	Содержание Pb^{2+} в фильтрате: результаты параллельных анализов, *г-ат/л*		Содержание Pb^{2+} в фильтрате: средняя арифметическая, *г-ат/л*	δ, с доверительной вероятностью 0,99, %
Вода	0,0126 0,0134 0,0173	0,0212 0,0205 0,0154	0,0167	±14
50% этиловый спирт	0,00752 0,00730 0,00749	0,00727 0,00732 0,00750	0,00740	±0,89

Как указывалось выше, присутствие добавок ПАВ в анализируемом растворе может мешать определению одного из компонентов системы. если в ходе анализа предусматривается его осаждение.

Таблица 2

Дистиллерный раствор	Содержание SO_4^{2-}, *г-экв/л* (результаты параллельных анализов)	Средняя арифметическая, *г-экв/л*	δ с доверительной вероятностью 0,99, %	Дистиллерный раствор	Содержание SO_4^{2-}, *г-экв/л* (результаты параллельных анализов)	Средняя арифметическая, *г-экв/л*	δ с доверительной вероятностью 0,99, %
Без добавок	0,0355 0,0359 0,0355 0,0357 0,0359 0,0355	0,0357	±0,89	С добавками ПАВ	0,0360 0,0361 0,0349 0,0356 0,0355 0,0352 0,0355 0,0349	0,0355	±1,3

Замена растворителя в соответствующий момент анализа может значительно снизить эффект присутствия модификаторов кристаллизации в анализируемом растворе.

Анализ дистиллерной жидкости, содержащей добавки ПАВ, проведенный по разработанной нами методике, дал удовлетворительный результат. Результаты анализов и ошибка определения приведены в табл. 2.

Реактивы, применяемые в ходе анализа

1. Раствор дитизона в четыреххлористом углероде — 25 *мг/л*. Точный титр раствора устанавливается по стандартному раствору $Pb(NO_3)_2$.
2. 0,05 н. титрованный раствор нитрата свинца в воде, применяемый для осаждения сульфат-иона из анализируемого раствора.
3. Буферный раствор (6 *мл* NH_4OH концентрированной, 5 *г* NH_4Cl на 100 *мл* воды).
4. Гидроксиламин солянокислый, 10% водный раствор. Применяется для поддержания буферности и для предохранения дитизона от окисления.
5. Этиловый спирт.
6. Индикатор тимоловый синий.
7. Разбавленный раствор аммиака.

Ход анализа

В химический стакан емкостью 100 *мл* отбираем 5 *мл* дистиллерной жидкости, приливаем 5 *мл* 0,05 н. титрованного раствора нитрата свинца.

После выпадения осадка для полноты осаждения сульфата свинца вносим в стакан 10 *мл* этилового спирта. Отфильтровываем осадок, собирая фильтрат в мерную колбу емкостью 1000 *мл*. Осадок промываем на фильтре горячей водой порциями по 5 *мл*. Содержимое мерной колбы доводим до метки дистиллированной водой.

Отбираем 10 *мл* разбавленного фильтрата и переносим в делительную воронку, добавляем две капли индикатора тимолового синего и слабым раствором аммиака, приливая его по каплям, нейтрализуем раствор по тимоловому синему (синий цвет). Вносим в делительную воронку 1 *мл* 10% раствора солянокислого гидроксиламина и 10 *мл* аммиачного буферного раствора.

Готовим две бюретки со стеклянными кранами. В одной — титрованный раствор дитизона в четыреххлористом углероде, во второй — четыреххлористый углерод.

Приливаем в делительную воронку 0,5 *мл* раствора дитизона, взбалтываем 10—15 *сек*. Экстракт карминово-красного цвета отделяем. Промываем раствор в делительной воронке порцией четыреххлористого углерода 0,5 *мл*. Операции повторяем до зеленой или фиолетовой (переходной цвет) окраски очередной порции дитизона. Отсчет количества титранта, идущего на титрование, производим по бюретке.

Точность отсчета составляет 0,25 *мл* раствора дитизона.

В табл. 2 приведены результаты параллельных анализов синтетического дистиллерного раствора, не содержащего ПАВТО, и с добавками ПАВ.

Перед началом массовых анализов необходимо провести холостой опыт для проверки чистоты применяемых реактивов по дитизону. Результат холостого опыта должен учитываться при расчетах результатов анализа.

Хранение титрованного раствора дитизона и меры предосторожности в работе с четыреххлористым углеродом

Дитизон при хранении разлагается, особенно под влиянием ультрафиолетовых лучей, кислорода воздуха и примесей, которые находятся в продажном дитизоне [9]. Чем выше концентрация раствора дитизона, тем ниже его относительная скорость разложения.

Хранить раствор дитизона надо в темной склянке с притертой пробкой, защищая от света, желательно при пониженной температуре. Для консервации в раствор следует добавить 0,5% этилового спирта.

Правила работы с дитизоном, приготовление растворов, их очистка и консервация подробно описаны Иванчевым [7].

В качестве растворителя и экстрагента в анализе применяется четыреххлористый углерод. Четыреххлористый углерод ядовит и потому при работе с ним необходимо соблюдать осторожность

Анализ должен вестись в хорошо вентилируемом помещении. Для уменьшения испарения четыреххлористого углерода рекомендуется в бюретки, с помощью которых ведется титрование, и в сосуд для сливов после титрования заливать воду.

Расчет результатов анализа

При массовых анализах для быстроты и облегчения вычисления результата рекомендуем пользоваться следующей формулой:

$$N_{SO_4^{2-}} = \frac{V_{Pb^{2+}}}{V_{SO_4^{2-}}} N_{Pb^{2+}} - \frac{A}{b} \cdot \frac{N_{Dz}}{V_{SO_4^{2-}}} \cdot V_{Dz}$$

где $N_{SO_4^{2-}}$ — концентрация сульфат-иона в анализируемом растворе;

$V_{SO_4^{2-}}$ — объем дистиллерной жидкости, взятой на анализ;

$N_{Pb^{2+}}$ — концентрация титрованного раствора нитрата свинца;

$V_{Pb^{2+}}$ — объем титрованного раствора $Pb(NO_3)_2$;

A — объем мерной колбы;

b — аликвотная часть разбавленного фильтрата, взятая для титрования;

N_{Dz} — концентрация титрованного раствора дитизона;

V_{Dz} — объем дитизона, идущий на титрование.

После подстановки значений, приведенных в ходе анализа, формула приобретает простой вид:

$$N_{SO_4^{2-}} = 0{,}05 - 20 N_{Dz} V_{Dz}$$

При неизменной концентрации раствора дитизона существует линейная зависимость между объемом титрованного раствора дитизона, идущим на титрование, и концентрацией сульфат-иона в дистиллерном растворе. После проведения нескольких анализов, можно построить график функции

$$N_{SO_4^{2-}} = f(V_{Dz})$$

что значительно облегчит вычисление результатов анализа.

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод количественного определения концентрации сульфата кальция в дистиллерной жидкости содового производства.

2. Анализ основан на экстракционном определении конечной точки. Определению не мешают высокие концентрации Ca^{2+}, Cl^- и Na^+.

3. Разработанная методика позволяет за 15—20 *мин* определять содержание SO_4^{2-} с удовлетворительной точностью.

Литература

1. В. Л. Золотавин, В. Н. Санатина, В. П. Нестеренко, ЖАХ, **21**, № 11, 1289—1292 (1966).
2. Nishimura Masakichi, Anal. Chim. Acta., **34**, № 2, 246—249 (1966).
3. Е. А. Малышкина, Н. Д. Подобед, РЖХ, 20Г6 (1966).
4. Н. Д. Подобед, А. Г. Карпушева, РЖХ, 24Г61 (1965); J. G. Chaudhuri, A. D. Purohit, T. N. Bharava, РЖХ, 21Г171 (1963); J. R. Rossum, P. A. Villaruз, РЖХ, 21И273 (1962).
5. Г. Н. Нечипоренко, сб. «Современные методы анализа природных вод», Изд. АН СССР, 32—46 (1962).
6. E. Still, Talanta, **12**, № 9, 817—822 (1965).
7. Г. Иванчев, Дитизон и его применение, ИЛ, 1961.
8. O. B. Mathre, E. B. Sandell, Talanta, **11**, № 2, 295—314 (1964).
9. E. Schlanger, F. Schneider, РЖХ, 14Г12 (1966).

СОДЕРЖАНИЕ

В. И. Панов, Ю. Б. Лебеденко, А. И. Валяшко. Классификация промышленных кристаллизаторов . . . 3

В. И. Панов, В. С. Еремеев, Н. С. Юрченко, А. И. Болотова. Вакуум-кристаллизатор для пенящихся и интенсивно инкрустирующих поверхность аппаратуры растворов . . . 8

В. С. Еремеев, В. И. Панов, А. И. Болотова, Л. И. Кравцов, П. П. Пирогов, В. М. Кубарская. Инкрустирование внутренней поверхности аппаратуры при кристаллизации полутораводного поташа $K_2CO_3 \cdot 1{,}5H_2O$ . . . 12

А. Н. Валяшко, Л. М. Лебедев, Ю. П. Лебеденко. Применение осевых насосов в кристаллизаторах . . . 20

Ф. И. Стригунов. К выбору кристаллизатора для получения гидроокиси бария высокого качества . . . 25

А. И. Валяшко, Ю. П. Лебеденко, В. И. Панов. Пилотная установка для испытаний вакуум-кристаллизатора с принудительной циркуляцией . . . 30

Ю. П. Лебеденко, В. И. Панов. Интерферометрический метод определения малых пересыщений растворов . . . 33

Ю. П. Лебеденко, В. И. Панов. Лабораторный кристаллизатор-холодильник непрерывного действия . . . 36

В. И. Панов, Ю. П. Лебеденко. Характеристика процесса кристаллизации в кристаллизаторах непрерывного действия с полным перемешиванием суспензии . . . 40

В. И. Панов, А. Н. Новиков, В. А. Присяжнюк. О влиянии ПАВ на качество кристаллов при кристаллизации из растворов . . . 50

В. И. Панов, А. Н. Новиков, В. А. Присяжнюк. Эффективность действия ПАВ в периодических процессах кристаллизации . . . 58

В. И. Панов, А. Н. Новиков. Методика оценки устойчивости пересыщенных растворов . . . 65

В. И. Панов, А. Н. Новиков, В. А. Присяжнюк. Устойчивость пересыщенных растворов, содержащих ПАВ . . . 72

А. Н. Новиков, В. И. Панов, В. А. Присяжнюк. Устойчивость пересыщенных растворов, содержащих ПАВ, в присутствии затравочных кристаллов 89

В. И. Панов, А. Н. Новиков, В. А. Присяжнюк. Скорость роста и растворения кристаллов в присутствии ПАВ . . . 93

В. И. Панов, А. Н. Новиков, В. А. Присяжнюк. К оценке возможности применения ПАВ в процессе карбонизации производства кальцинированной соды . . . 111

В. А. Присяжнюк, А. Н. Новиков, А. И. Посторонко, Я. Е. Махновский. Определение SO_4^{2-} в дистиллерной жидкости содового производства . . . 117

ПРОМЫШЛЕННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ, т. XX

с. 128 УДК 66.086.51

Издательство „Химия“, Ленинградское отделение
Невский пр., 28

Редактор издательства *З. И. Грива*

Технический редактор *Д. Д. Некрасова*

Корректор *Г. П. Батранова*

Сдано в набор 24/IX 1968 г. Подписано к печати 27/III 1969 г. Формат $80 \times 90^1/_{16}$. М-18762. Печ. л. 8,00. Уч.-изд. л. 8,27. Тираж 2288 экз. Бумага № 2. Цена 80 коп. Зак. 1451.

Ленинградская типография № 2 имени Евгении Соколовой Главполиграфпрома Комитета по печати при Совете Министров СССР. Измайловский проспект, 29.

ИЗДАТЕЛЬСТВО „ХИМИЯ“

ГОТОВЯТСЯ К ВЫПУСКУ

ПРОМЫШЛЕННАЯ
КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

